

SÉRIE A, N° 1333

N° D'ORDRE :

2202

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. René TRUCHET**

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE  
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RÉACTION DES ÉTHERS ET DES HALOGÉNURES DES  
ACIDES ARYSULFONIQUES SUR QUELQUES DÉRIVÉS  
MÉTALLIQUES : SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE  
ACÉTYLÉNIQUE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *18* Novembre 1931 devant la Commission d'examen.

MM. FABRY..... *Président.*

LESPIEAU..... } *Examineurs.*  
BOURGUEL..... }

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931



SÉRIE A, N° 1333

N° D'ORDRE :

2202

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. René TRUCHET**

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE  
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RÉACTION DES ÉTHERS ET DES HALOGÉNURES DES  
ACIDES ARYSULFONIQUES SUR QUELQUES DÉRIVÉS  
MÉTALLIQUES : SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE  
ACÉTYLÉNIQUE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre 1931** devant la Commission d'examen.

MM. FABRY..... *Président.*

LESPIEAU..... } *Examinateurs.*  
BOURGUEL..... }

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

## FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyen honoraire...* M. MOLLIARD.

|                              |   |                  |              |
|------------------------------|---|------------------|--------------|
| <i>Profess. honoraires..</i> | { | H. LE CHATELIER. | A. LEDUC.    |
|                              |   | H. LEBESGUE.     | E. HEROUARD. |
|                              |   | A. FERNBACH.     |              |

|                               |                                           |
|-------------------------------|-------------------------------------------|
| EMILE PICARD.....             | Analyse supérieure et algèbre supér.      |
| E. GOURSAT.....               | Calcul différentiel et calcul intégral.   |
| G. KOENIGS.....               | Mécanique physique et expérimentale.      |
| P. JANET.....                 | Electrotechnique générale.                |
| F. WALLERANT...               | Minéralogie.                              |
| P. PAINLEVE.....              | Mécanique anal. et mécanique céleste.     |
| M. CAULLERY.....              | Zoologie (Evolution des êtres organisés)  |
| EMILE BOREL.....              | Calcul des probabilités et phys. mathém.  |
| H. ABRAHAM.....               | Physique.                                 |
| M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                     |
| E. CARTAN.....                | Géométrie supérieure.                     |
| GABRIEL BERTRAND              | Chimie biologique.                        |
| JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                          |
| L. LAPICQUE.....              | Physiologie générale.                     |
| M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.       |
| G. URBAIN.....                | Chimie minérale.                          |
| L. MARCHIS.....               | Aviation.                                 |
| E. VESSIOT.....               | Théorie des fonct. et th. des transf.     |
| A. COSSON.....                | Physique générale.                        |
| J. DRACH.....                 | Application de l'analyse à la géométrie.  |
| CHARLES FABRY...              | Physique.                                 |
| R. LESPIEAU.....              | Théories chimiques.                       |
| P. PORTIER.....               | Physiologie comparée.                     |
| CHARLES PÉREZ...              | Zoologie.                                 |
| E. BLAISE.....                | Chimie organique.                         |
| P.-A. DANGEARD...             | Botanique.                                |
| RÉMY PERRIER....              | Zoologie (Enseignement P. C. N.).         |
| LÉON BERTRAND...              | Géolog. structurale et géolog. appliquée. |
| E. RABAUD.....                | Biologie expérimentale.                   |
| G. JULIA.....                 | Mathématiques générales.                  |
| PAUL MONTEL.....              | Mécanique rationnelle.                    |
| V. AUGER.....                 | Chimie appliquée.                         |
| P. WINTREBERT...              | Anatomie et histologie comparées.         |
| O. DUBOSCO.....               | Biologie maritime.                        |
| EUGENE BLOCH...               | Physique théorique et phys. céleste.      |
| A. MAILHE.....                | Etude des combustibles.                   |
| L. LUTAUD.....                | Géogr. physique et géol. dynamique.       |
| HENRI VILLAT....              | Mécanique des fluides et applications.    |
| CH. JACOB.....                | Géologie.                                 |
| P. PASCAL.....                | Chimie minérale.                          |
| LÉON BRILLOUIN..              | Théories physiques.                       |
| E. ESCLANGON...               | Astronomie.                               |
| H. BENARD.....                | Mécanique expérimentale des fluides.      |
| C. MAUGUIN.....               | Minéralogie.                              |
| L. BLARINGHEM...              | Botanique.                                |

|                   |                         |                              |                          |
|-------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|
| A. DUFOUR.....    | Physique (P. C. N.).    | F. PICARD.....               | Zool. (Ev. êtres org.).  |
| A. DENJOY.....    | Calcul diff. et int.    | L. JOLEAUD.....              | Paléontologie.           |
| E. PÉCHARD.....   | Chimie (Ens. P. C. N.). | M. FRECHET.....              | Calcul des probabilités  |
| A. GUILLET.....   | Physique.               |                              | et phys. mathém.         |
| M. GUICHARD.....  | Chimie minérale.        | M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS | Chimie organique.        |
| A. MICHEL-LEVY    | Pétrographie.           | BEGHIN.....                  | Méc. théor. des fluides. |
| A. DEREIMS.....   | Géologie.               | FOCH.....                    | Méc. expér. des fluides. |
| H. MOUTON.....    | Chimie physique.        | PAUTHENIER.....              | Mécanique des fluides.   |
| L. DUNOYER.....   | Optique appliquée.      | VILLEY.....                  | Méc. phys. et expér.     |
| M. JAVILLIER..... | Chimie biologique.      | De BROGLIE.....              | Théories physiques.      |
| ROBERT-LEVY...    | Zoologie.               | LABROUSTE.....               | Physique du Globe.       |
| A. DEBIERNE.....  | Radioactivité.          | FREUNDLER.....               | Chimie (P. C. N.).       |
| E. DARMOIS.....   | Physique.               | PRENANT.....                 | Zoologie.                |
| G. BRUHAT.....    | Physique.               | P. JOB.....                  | Chimie générale.         |
| A. GUILLERMOND    | Botanique (P. C. N.).   | CHRETIEN.....                | Optique appliquée.       |

Secrétaire..... A. PACAUD



A MA FILLE

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# RÉACTION DES ÉTHERS ET DES HALOGÉNURES DES ACIDES ARYLSULFONIQUES SUR QUELQUES DÉRIVÉS MÉTALLIQUES : SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE ACÉTYLÉNIQUE

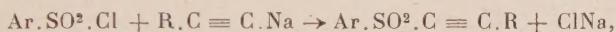
Par René TRUCHET

Ce travail comporte deux parties distinctes :

1° L'étude de la réaction des dérivés acétyléniques sodés (et de quelques autres dérivés métalliques) sur les chlorures des acides arylsulfoniques,  $\text{Ar}.\text{SO}^2\text{Cl}$  (1).

2° L'étude de la réaction des acétyléniques sodés sur les éthers sulfoniques,  $\text{Ar}.\text{SO}^3.\text{R}'$  ( $\text{R}'$  étant un radical aliphatique).

La première réaction avait été tentée pour obtenir des sulfones acétyléniques :



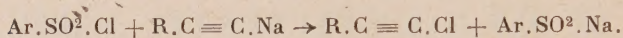
d'après une réaction analogue à celle que Nef (1) et Moureu (2) ont utilisée pour faire la synthèse des cétones acétyléniques :




---

(1) Dans le cours de cet exposé, je désignerai souvent, par abréviation, les chlorures des acides sulfoniques sous le nom de « sulfonyl-chlorures ».

*Le résultat obtenu a été complètement différent de celui qui était prévu, puisqu'il n'y a pas eu élimination de chlorure de sodium, mais permutation du métal et de l'halogène, avec formation de chlorure acétylénique,  $R.C \equiv C.Cl$ , et de sulfinate de sodium,  $Ar.SO^2.Na$ .*



Les rendements sont bons : ils atteignent 60 à 65 o/o du rendement théorique.

Cette réaction constitue donc une excellente méthode de préparation des carbures acétyléniques chlorés, dont on ne connaissait jusqu'ici qu'un exemple, le phénylacétylène chloré,  $C^6H^5 - C \equiv C - Cl$ .

J'ai obtenu, par ce procédé, plusieurs dérivés chlorés de carbures gras, et j'en ai étudié les propriétés chimiques. Les résultats trouvés montrent que les chlorures acétyléniques ont des réactions très différentes de celles des bromures et des iodures, ce que Nef avait déjà signalé pour les dérivés du phénylacétylène.

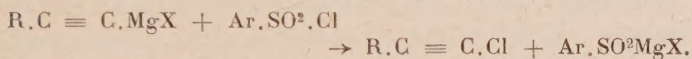
Cette généralisation d'un résultat antérieur était effectivement utile, puisque MM. Grignard et Perrichon (3) avaient montré il y a quelques années, que les bromures acétyléniques de la série aliphatique ne se comportaient pas exactement comme le phénylacétylène bromé.

La question se posait de savoir si une divergence du même genre existait entre les chlorures des carbures gras et le phénylacétylène chloré. La réponse est formelle : **tous les chlorures ont les mêmes propriétés.** *Le chlore ne donne jamais de complexe d'addition par ses valences secondaires, comme cela se produit avec le brome et surtout avec l'iode ; il n'entre en réaction qu'après destruction de la triple liaison, et donne alors des réactions normales.*

Quant à la fonction acétylénique de ces chlorures elle possède les réactions classiques : addition avec les halogènes, l'eau, les sels de mercure, etc.

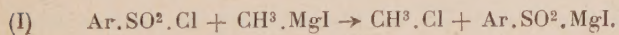
Ces résultats obtenus, j'ai été conduit à me demander si le phénomène observé dans la préparation des chlorures : double échange entre un halogène et un métal, était exceptionnel. Pour cela j'ai recherché : 1° si d'autres dérivés métalliques (acétyléniques ou non) réagissaient sur les sulfonylchlorures comme les acétyléniques sodés et 2° si d'autres halogénures donnaient lieu à la même permutation (halogène-métal) avec les acétyléniques sodés.

Le premier point m'a amené à étudier *l'action des magnésiens acétyléniques sur les sulfonylchlorures* et à montrer que les résultats étaient, qualitativement, les mêmes qu'avec les dérivés acétyléniques sodés : il y a toujours double échange entre le chlore et le groupement positif  $\text{MgX}$  (X étant un halogène) avec formation de sulfinat et de carbure acétylénique chloré :



Au point de vue quantitatif, les différences sont assez fortes : On obtient en moyenne 35 o/o d'acétylénique chloré dans cette réaction, alors que les acétyléniques sodés donnent presque le double (60 à 65 o/o).

Malgré ce rendement faible, il n'est pas douteux que la réaction de permutation est une des principales réactions qui se produit avec ces réactifs, puisqu'on ne peut rien isoler en dehors du chlorure acétylénique et du sulfinat. J'ai alors pensé que les magnésiens aliphatiques  $\text{CH}^3 - \text{MgI}$  et  $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{MgBr}$  réagissaient de la même manière sur les sulfonylchlorures. En effet, en opérant avec une molécule de chlorure d'acide pour une molécule de magnésien, et en ayant soin qu'il n'y ait jamais d'excès de ce réactif dans le mélange en réaction, j'ai mis en évidence la formation de chlorure de méthyle ou d'éthyle et de sulfinat  $\text{Ar.SO}^2.\text{MgI}$  ou  $\text{Ar.SO}^2.\text{MgBr}$  :



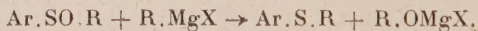
*La réaction principale est toujours analogue à celle que j'ai trouvée avec les acétyléniques sodés.* Or l'action des sulfonylchlorures sur les magnésiens avait déjà été étudiée par MM. Wedekind et Schenk (4) et par MM. Hepworth et Clapham (5), en 1921. Ces deux groupes d'auteurs avaient opéré avec trois molécules de magnésien pour une de sulfonylchlorure, et ils n'avaient isolé, comme terme final de la réaction, que divers produits sulfurés : sulfones,  $\text{Ar.SO}_2\text{R}$  ; sulfoxyde,  $\text{Ar.SO.R}$  et sulfure  $\text{Ar.S.R}$ .

Après avoir montré que la réaction initiale était équivalente à un double échange entre le chlore et le groupement  $\text{MgX}$  des magnésiens, j'ai recherché les produits sulfurés dont l'existence avait été signalée. J'ai trouvé des sulfoxydes et des sulfures, en quantité inférieure à 10 o/o de la matière utilisée, mais je n'ai jamais pu isoler de sulfone.

J'ai ensuite montré, par des expériences directes, que ces produits sulfurés (sulfoxyde et sulfure), provenaient d'une réaction secondaire : action du magnésien sur le sulfinat qui se forme dans la première partie de la réaction :



Il se forme d'abord un sulfoxyde ; puis ce sulfoxyde est attaqué à son tour par le magnésien avec formation de sulfure, suivant une réaction déjà étudiée par M. Grignard (6) et par M. Hepworth (7) :



J'étais en possession de ces résultats quand j'ai eu connaissance d'un mémoire de MM. Gilmann et Fothergill (8), paru peu de temps auparavant, dans lequel ces auteurs reprenaient l'étude de l'action des sulfonylchlorures sur les magnésiens et arrivaient aux mêmes conclusions que moi : *la réaction principale est une permutation entre le chlore et le groupement  $\text{MgX}$  du magnésien.*

Mes recherches, effectuées indépendamment de celles des auteurs américains, les confirment dans les parties com-

munés et les complètent sur quelques points : En effet j'ai opéré avec divers magnésiens acétyléniques, et dans chaque cas j'ai obtenu des rendements qui vérifient bien mieux l'équation de permutation (1) que les leurs : Par exemple avec le phénylacétylène ils ont trouvé 13,7 o/o de dérivé chloré, et 1,2 o/o d'acide sulfinique [rendement calculé en tenant compte du phénylacétylène récupéré qui atteint 51,2 o/o]. Dans deux expériences différentes, j'ai trouvé 33 et 35 o/o de chlorure acétylénique, 27 et 25 o/o d'acide sulfinique avec seulement 9 o/o de carbure récupéré.

De plus j'ai utilisé le bromure d'éthyl-magnésium et l'iodure de méthyl-magnésium, qu'avaient employés les chercheurs précédents (Wedekind et Hepworth), alors que M. Gilmann n'a opéré qu'avec les magnésiens contenant un noyau aromatique (à l'exception d'une manipulation faite avec le bromure de butyl-magnésium). Or nos résultats diffèrent en ce qui concerne la production de sulfones  $\text{Ar.SO}^2\text{R}$ , et de la comparaison de nos expériences il résulte que ces corps ne se forment que lorsque le groupement  $\text{MgX}$  est directement lié à un noyau aromatique.

Enfin j'ai montré, expérimentalement, que les composés sulfurés qui prennent naissance avec les magnésiens aliphatiques, sont dus à une réaction secondaire : action d'un excès de magnésien sur le sulfinat qui se forme dans la réaction initiale.

Ces recherches ont permis d'élucider complètement le mécanisme d'une réaction sur laquelle nous n'avions jusqu'ici que des renseignements incomplets, bien que deux mémoires aient déjà paru sur la question.

Ensuite j'ai montré que les sulfonylbromures  $\text{Ar.SO}^2\text{Br}$  et les sulfonyliodures  $\text{Ar.SO}^2\text{I}$ , se comportaient comme les sulfonylchlorures, et que les chlorures d'acides carboxylés,  $\text{R'.CO.Cl}$ , réagissaient sur les acétyléniques sodés  $\text{R.C}\equiv\text{C.Na}$  en donnant une petite quantité de chlorure  $\text{R.C}\equiv\text{C.Cl}$ , à côté de la cétone  $\text{R'.CO.C}\equiv\text{C.R}$ , signalée par de nombreux auteurs (1 et 2).

Enfin reprenant, les données de la littérature sur les phénomènes analogues ; double échange entre un métal et un halogène, j'ai montré que les molécules  $M.X$  ( $X$  étant un halogène) qui, donnaient des réactions de ce genre appartenaient à une classe spéciale d'halogénures : En effet tous ces corps sont tels que l'on connaisse à la fois les molécules  $M.OH$ ,  $M.X$  et  $M.H$ , cette dernière molécule ayant son hydrogène  $H$  jouissant de propriétés acides..

D'autre part j'ai fait voir que *ce type de réaction de double échange est beaucoup plus général qu'on ne l'envisage généralement* : il se produit avec un *grand nombre de dérivés métalliques* (zinc-éthyle, organo-magnésiens, organo-zinciques, dérivés sodés de carbures, de dicétones, d'acides cétoniques, d'amides, d'amines, etc.) et avec un *certain nombre d'halogénures* (sulfochlorures, hypochlorites, hypobromites, halogénures de cyanogène, pour ne citer que les principaux).

La seconde partie de ce travail est l'étude de la réaction des éthers sulfoniques,  $Ar.SO^3.R'$ , sur les acétyléniques sodés,  $R.C \equiv C.Na$ , qui m'a permis de mettre *au point une méthode de préparation des carbures acétyléniques bisubstitués*.



J'ai ainsi obtenu un grand nombre de corps, le radical  $R'$  étant un radical gras saturé ou non. Quelques-uns de ces corps (ceux où la triple liaison est placée au voisinage d'un noyau ou d'une liaison multiple) manifestent des propriétés curieuses, en particulier vis-à-vis des métaux alcalins, où il semble se produire des réactions analogues à celles signalées par M. Schlenck (9). L'étude de ces réactions n'est pas achevée, et fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

Je n'indiquerai ici que les résultats relatifs aux propriétés physiques des corps que j'ai préparés :

A) Les courbes de dispersion de tous les corps d'une même famille peuvent se déduire les uns des autres, avec une très

grande précision, par une translation parallèle à l'axe des indices. Or l'indice d'un corps est une fonction des longueurs d'onde des bandes d'absorption que l'on peut écrire :  $n_{\lambda} = n_0 + f(\lambda, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots)$ ,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ , étant les longueurs d'onde des diverses raies d'absorption dans l'ultra-violet. Le résultat trouvé indique que pour les divers corps d'une même famille, les indices ne diffèrent que par la valeur de la constante  $n_0$  et que, *par conséquent, tous ces corps ont mêmes bandes d'absorption.*

B) J'ai mesuré les tensions superficielles,  $\gamma$ , de nombreux carbures acétyléniques, ce qui me permet de compléter nos connaissances sur le parachor des acétyléniques. D'abord mes mesures ont permis de vérifier la valeur de l'incrément de la triple liaison entre atomes de carbone,  $C \equiv C$ , que l'on avait admis être égal à celui de la triple liaison  $C \equiv N$ . Ensuite j'ai fait voir que les influences qui provoquent des exaltations de la réfraction moléculaire (conjugaison de liaisons multiples) n'agissent pas d'une manière importante sur le parachor et enfin j'ai vérifié que l'accumulation de groupements négatifs sur une molécule provoque un abaissement de cette grandeur.

La division de l'exposé qui suit est la suivante :

PREMIÈRE PARTIE. — Généralités sur la préparation de acétyléniques halogénés.

*Chapitre premier.* — Action des chlorures d'acides aryl-sulfoniques sur les dérivés sodés des carbures acétyléniques.

*Chapitre II.* — Extension de la réaction à d'autres dérivés métalliques des acétyléniques.

*Chapitre III.* — Préparation de quelques dérivés acétyléniques chlorés.

*Chapitre IV.* — Propriétés chimiques des acétyléniques chlorés.

*Chapitre V.* — Action des chlorures d'acides arylsulfoniques sur les magnésiens non acétyléniques.

*Chapitre VI.* — Action de divers composés halogénés sur les acétyléniques sodés.

*Chapitre VII.* — Le double échange entre un halogène et un métal (ou un groupement positif) est une propriété particulière d'un certain nombre de molécules halogénées.

#### DEUXIÈME PARTIE.

*Chapitre premier.* — Action des éthers sulfoniques sur les acétyléniques sodés.

*Chapitre II.* — Préparation de quelques acétyléniques substitués.

*Chapitre III.* — Propriétés physiques de ces carbures.

#### TROISIÈME PARTIE.

Préparation des matières premières :

- a) Carbures acétyléniques.
- b) Sulfonyl-chlorures.
- c) Ethers sulfoniques.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de M. Bourguel. Son entrain, ses connaissances théoriques, et son habileté expérimentale m'ont permis de surmonter bien des difficultés qui m'avaient paru infranchissables. C'est à lui que je dois de l'avoir mené à bout et je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie aussi M. le doyen Dupont pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués et M. Kirrmann, qui après le départ de M. Bourguel, m'a souvent aidé de ses conseils.

Enfin je ne saurais oublier que c'est au Laboratoire de M. Lespieau que j'ai commencé à travailler, et qu'il a toujours été pour moi, en plus d'un maître vénéré, un utile conseiller : Je le prie d'accepter ici mes plus vifs remerciements.

## PREMIÈRE PARTIE

### GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES HALOGÉNÉS

Les procédés employés pour préparer les acétyléniques halogénés de la forme  $R.C \equiv C.X$  (X étant un halogène) peuvent être divisés en deux grands groupes : 1° L'un où l'on calque la préparation sur celle des carbures acétyléniques, en utilisant un dérivé polyhalogéné convenable ; 2° l'autre où l'on part d'un carbure vrai et où l'on remplace l'hydrogène acide ou le métal d'un dérivé métallique par le chlore, le brome ou l'iode.

Le premier groupe de méthodes n'a été que peu appliqué vu la difficulté de préparation des matières premières, et aussi à cause des phénomènes d'isomérisation qui se produisent si souvent. On ne l'a guère utilisé que pour la préparation des dérivés du phénylacétylène, pour lesquels les migrations de la triple liaison ne sont pas à craindre, et où l'acide cinnamique et le styrène fournissent des matières premières faciles à obtenir.

C'est ainsi que Liebermann et Sachse (10), et que Peratoner (11) ont obtenu le phénylacétylène iodé,  $C^6H^5.C \equiv C.I$ , et que Nef (12) a préparé les dérivés bromés et chlorés correspondants. Mentionnons encore que les dérivés halogénés de l'acétylène, particulièrement les bromures,  $CH \equiv CBr$ , et  $CBr \equiv CBr$ , ont été obtenus par l'action de la potasse alcoolique (13) ou aqueuse (14) sur le tribromure d'éthylène,  $CHBr \equiv CBr^2$ , et que M. Lespieau (15) a préparé le

1-3 dibromo-propyne,  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{Br}$  par l'action de la potasse sur le tribromure  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CBr} = \text{CHBr}$ .

Le second groupe de méthodes est au contraire d'un emploi beaucoup plus général. La principale difficulté dans son application résidait dans l'obtention de l'acétylénique vrai, mais, dans ces dix dernières années, la préparation de ces carbures a fait de gros progrès : de nouvelles méthodes ont été mises au point, qui donnent de bons rendements et qui utilisent des matières premières faciles à se procurer.

C'est d'abord la méthode de M. Picon, réaction d'un iodure alcoolique sur l'acétylène monosodé obtenu dans l'ammoniac liquide (16); c'est ensuite la méthode de M. Bourguel : attaque d'un bromure éthylénique par l'amidure de sodium (17), méthode que l'on peut appliquer sur des quantités de matières importantes, qui donne des produits purs, exempts de brome, avec de bons rendements.

Pour mieux juger du perfectionnement qu'ont apporté ces méthodes et, en particulier la méthode à l'amidure, il suffit de signaler que les acétyléniques, qui étaient des produits de laboratoire avant la guerre, sont actuellement des produits commerciaux (heptyne  $\text{C}^5\text{H}^{11} - \text{C} \equiv \text{CH}$ , et octyne  $\text{C}^6\text{H}^{13} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$  principalement) et que l'on peut préparer 500 g. de phénylacétylène en une journée et demie de travail, le prix de revient étant d'environ 500 francs le kg.

Il n'en faut pas conclure que les carbures acétyléniques vrais sont des plus faciles à préparer, mais, simplement, qu'ils sont devenus suffisamment accessibles pour servir de matières premières.

A partir de ceux-ci, on prépare les dérivés iodés avec la plus grande facilité : il suffit de faire réagir, à froid, l'iode en solution dans l'iodure de potassium sur un dérivé cuivreux (18) ou sur un dérivé argentique (19), ou en solution dans l'éther anhydre sur un dérivé sodé (20) ou sur un magnésien (21 et 22).

Le problème est un peu plus délicat pour préparer les

bromures. Iositsch (23) a pu obtenir les dérivés bromés de l'acétylène et du phénylacétylène par l'action du brome sur le magnésien correspondant refroidi à  $-20^{\circ}$ , mais ce résultat n'a pas été généralisé et les rendements obtenus sont mauvais. Il est préférable d'avoir recours à une méthode indirecte en utilisant le bromure de cyanogène.

MM. Moureu et Delange (24) ont signalé que ce réactif remplaçait le sodium du phénylacétylène sodé par du brome, en donnant du bromo-phénylacétylène  $\text{C}^6\text{H}_5.\text{C} \equiv \text{C}.\text{Br}$  et du cyanure de sodium,  $\text{CN}.\text{Na}$ , d'après la réaction :



mais ils n'ont pas poursuivi leurs recherches.

Après eux MM. Grignard, Bellet et Courtot (25) ont obtenu un résultat analogue en étudiant l'action du même corps  $\text{CNBr}$ , sur les magnésiens acétyléniques, et enfin MM. Grignard et Perrichon (3) ont mis au point une méthode de préparation des bromures acétyléniques basée sur cette dernière réaction et ont préparé un grand nombre de ces corps.

Depuis ce travail, MM. Strauss, Kolleck et Heyn (26) ont indiqué un procédé beaucoup plus rapide : ils ont constaté que, par simple agitation d'un carbure acétylénique avec une solution fortement basique d'un hypobromite alcalin, on remplace l'hydrogène acide du carbure par du brome.

Le procédé est une véritable méthode de préparation, qui donne de bons rendements et qui ne demande pas des durées d'agitation exagérées : ainsi l'heptyne est transformé en dérivé bromé en 8 heures (rendement 50 o/o), alors que le phénylacétylène donne le bromure, avec un rendement de 87 o/o, en une heure et demie.

Il est donc facile actuellement de préparer les dérivés iodés ou bromés, mais on ne connaissait pas de méthodes pratiques permettant d'obtenir les dérivés chlorés.

La méthode de MM. Strauss, Kolleck et Heyn ne peut guère s'appliquer car l'acide hypochloreux réagit dix fois

plus lentement que l'acide hypobromeux. Si à la rigueur on peut obtenir le phénylacétylène chloré par cette méthode, il devient beaucoup plus difficile de préparer les dérivés des carbures gras, de l'heptyne par exemple, puisqu'il faudrait trois jours et demi d'agitation pour avoir un rendement de 50 o/o.

On ne peut non plus songer à généraliser la méthode au bromure cyanogène qu'ont employée MM. Grignard et Perri-chon, car le chlorure se comporte d'une manière toute différente du bromure ou de l'iode : il donne des nitriles acétyléniques, aussi bien par action sur les dérivés sodés que par action sur les magnésiens.

Il fallait donc trouver un agent capable d'introduire le chlore dans la molécule acétylénique.

MM. Gilmann et Fothergill (8) ont signalé, en novembre 1929, que le chlorure de benzène sulfonyl



réagissait sur le bromure de phénylacétylène-magnésium,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{C}\equiv\text{C}.\text{MgBr}$ , en donnant le dérivé chloré du phénylacétylène,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}\equiv\text{C}.\text{Cl}$ .

C'est, à ma connaissance, le premier exemple de la littérature dans lequel on signale la possibilité de remplacer le groupement  $\text{MgBr}$  d'un magnésien acétylénique par du chlore.

Les deux auteurs, qui cherchaient à élucider le mécanisme de l'action des sulfonyl-chlorures sur les magnésiens, n'ont cherché ni à améliorer leur rendement, ni à étendre la réaction à d'autres acétyléniques.

Avant d'avoir connaissance de ce résultat, j'avais entrepris l'étude de l'action des acétyléniques sodés par les sulfonyl-chlorures dans le but de préparer des sulfones acétyléniques. A mon grand étonnement, je n'ai rien obtenu de semblable, mais j'ai pu isoler en quantité importante (50 à 70 o/o du

rendement théorique suivant les cas) un dérivé acétylénique  $\alpha$  chloré.

La réaction était donc une excellente méthode de préparation des chlorures  $\alpha$  acétyléniques et ce sont les résultats obtenus dans l'étude de cette préparation que j'expose ci-après.

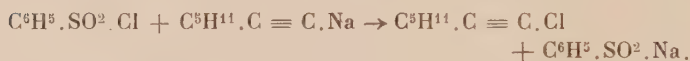
---

## CHAPITRE PREMIER

### ACTION DES CHLORURES DES ACIDES ARYLSUFONIQUES SUR LES DÉRIVÉS SODÉS DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

La réaction entre les sulfonylchlorures et les dérivés sodés des acétyléniques se ramène à un double échange entre le chlore et le métal. Il se forme un acétylénique chloré et un sulfinate de sodium (27).

Par exemple, avec le chlorure de benzène-sulfonyle et l'heptyne sodé, on obtient l'heptyne-1-chloré,  $C^3H^{11}.C \equiv C.Cl$ , et du benzènesulfinate de sodium,  $C^6H^5.SO^2.Na$  :



La réaction se produit aussi bien avec les acétyléniques de la série grasse qu'avec ceux de la série aromatique, et les rendements varient, suivant les cas de 50 à 70 o/o du rendement théorique.

Les deux sulfonyl-chlorures que j'ai employés, le chlorure de benzène-sulfonyle,  $C^6H^5.SO^2.Cl$ , et le chlorure de paratoluène-sulfonyle,  $CH^3.C^6H^4.SO^2.Cl$ , donnent des résultats tout à fait comparables.

*Marche d'une opération.* — Le dérivé sodé, étant préparé par une des méthodes classiques (1), on y fait tomber, par petites portions, un léger excès de sulfonylchlorure

---

(1) Quand on utilise la méthode à l'amidure, il faut avoir soin de chasser l'ammoniac qui reste en solution à la fin de la sodation, en distillant 100 à 200 cm<sup>3</sup> du diluant utilisé. Sinon on perd une quantité importante de sulfonyl-chlorure sous forme de sulfamide  $ArSO^2NH^2$ .

(1,1 molécule par molécule d'acétylénique) en solution dans son poids d'éther anhydre.

Il se produit immédiatement une réaction, dégageant assez de chaleur pour provoquer une ébullition de l'éther qui peut devenir tumultueuse, si l'on verse trop rapidement le chlorure d'acide.

Une agitation énergique, qui provoque un contact rapide entre l'ensemble du dérivé sodé (qui est toujours pâteux) et le liquide que l'on ajoute, régularise beaucoup la réaction. Les additions peuvent alors se succéder rapidement, et tout le sulfonyl-chlorure peut-être ajouté en 15 ou 20 minutes.

En même temps que l'on observe une ébullition de l'éther on note aussi un changement de coloration : au début le dérivé sodé est parfaitement blanc ; dès la première addition de sulfonyl-chlorure la teinte vire au jaune clair, puis elle se fonce de plus en plus, pour finir marron foncé.

Après avoir mélangé l'ensemble des réactifs, on chauffe au bain-marie pendant une heure, puis on laisse reposer une nuit <sup>(1)</sup>.

Le lendemain matin, on observe deux couches dans le ballon : l'inférieure à moitié solide, marron, presque noire ; la supérieure liquide, incolore ou très légèrement colorée en jaune. On jette dans l'eau glacée, acidulée par l'acide chlorhydrique, et on extrait deux fois la couche aqueuse à l'éther.

La solution étherée contient à la fois l'acétylénique chloré  $R.C \equiv C.Cl$  et l'acide sulfinique  $Ar.SO^2.H$ . Le produit d'oxydation de cet acide, l'acide sulfonique,  $Ar.SO^3.H$ , qui est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther, reste

---

(1) Il est avantageux d'effectuer la préparation du dérivé sodé et la réaction sur le sulfonyl-chlorure en une seule journée. Or la préparation du dérivé sodé demande 6 à 7 heures dans le cas des carbures gras. En commençant cette préparation le matin, on ne peut donc faire réagir le sulfonyl-chlorure avant la fin de l'après-midi : d'où la nécessité de laisser reposer une nuit pour avoir une réaction complète.

dans la couche aqueuse : on a donc une séparation complète et facile de ces deux acides.

La solution étherée est lavée à plusieurs reprises avec une solution de soude à 10 o/o, ce qui donne une couche aqueuse contenant le sulfinat de sodium  $\text{Ar.SO}^2.\text{Na}$ , et une solution étherée contenant le chlorure acétylénique  $\text{R.C} \equiv \text{C.Cl}$ .

#### 1° TRAITEMENT DE LA SOLUTION AQUEUSE

Comme l'oxydation des sulfinates est très facile en milieu basique il faut opérer le plus rapidement possible. Au bout d'une demi-journée la moitié de l'acide est déjà oxydée, et après 24 heures on ne trouve plus que du sulfonate  $\text{Ar.SO}^3.\text{Na}$ .

Donc, aussitôt que l'on a isolé la solution aqueuse, il faut la traiter par une des deux méthodes suivantes :

A) Mise en liberté de l'acide sulfinique au moyen de  $\text{HCl}$  par exemple, et isolement de cet acide;

B) Formation d'un précipité caractéristique de sulfinat ferrique  $[\text{Ar.SO}^2]^3\text{Fe}$ , beaucoup plus stable que l'acide, et complètement insoluble dans l'eau, même fortement acidifiée (28).

A) L'acide, mis en liberté, on l'extrait à l'éther, on sèche la solution étherée avec du chlorure de calcium, et on évapore rapidement, sous pression réduite de préférence, en faisant barboter de l'*air sec* dans la solution étherée. On obtient ainsi un magma cristallin, légèrement coloré en jaune, que l'on conserve dans le vide sulfurique. L'acide ainsi obtenu a été caractérisé de plusieurs façons :

1<sup>o</sup>) D'abord par la détermination du point de fusion, après recristallisation dans l'eau fraîchement bouillie. Je n'ai appliqué ce procédé qu'à l'acide benzène sulfinique,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2.\text{H}$ . Point de fusion instantané :  $82^0\text{-}83^0$  (Otto, *J. Pr.*, 2-30-177, indique  $83^0\text{-}84^0$ ).

Si l'on chauffe lentement, le produit s'oxyde et le point de

fusion s'abaisse : en effet il se forme de l'acide benzène sulfonique  $C^6H^5.SO^3.H$ , dont le point de fusion est très inférieur ( $43^0-44^0$ ). Il ne peut donc y avoir de doute sur l'identité du produit obtenu.

D'ailleurs le mélange, avec de l'acide sulfinique pur préparé par la méthode de Gattermann (29) n'a montré aucun abaissement du point de fusion.

Dans le cas de l'acide p. toluènesulfinique,  $CH^3.C^6H^4.SO^2.H$ , le produit d'oxydation fond à une dizaine de degrés au-dessus de l'acide pur. Aussi la détermination de la température de fusion est-elle une indication moins probante que dans le cas précédent, puisque la présence d'impureté dans l'acide sulfonique suffirait à abaisser le point de fusion et à expliquer le résultat trouvé.

C'est pourquoi je ne me suis pas contenté de l'indication donnée par la température de fusion ; j'ai utilisé la transformation en sulfamide,  $Ar.SO^2.NH^2$ , qui se produit quand on fait passer un courant de chlore dans une solution ammoniacale d'acide sulfinique (30). Les points de fusion trouvés, après cristallisation dans l'eau ( $C^6H^5.SO^2.NH^2$  :  $148^0-149^0$  ;  $CH^3.C^6H^4.SO^2.NH^2$  :  $137^0$ ) coïncident avec ceux que l'on détermine sur des produits purs, préparés par action directe d'une solution ammoniacale sur les chlorures  $C^6H^5.SO^2.Cl$  et  $CH^3.C^6H^4.SO^2.Cl$ . La preuve du mélange a été faite dans les deux cas.

B) La formation d'acide sulfinique ayant été démontrée par les méthodes précédentes, il s'agissait de l'isoler afin de pouvoir établir un bilan de réaction.

On ne pouvait songer à peser l'acide lui-même, puisque les diverses opérations qu'il faut effectuer pour l'obtenir sont longues, et que les phénomènes d'oxydation, qui donnent naissance à un produit très soluble dans l'eau, risquent de fausser les résultats.

Un dérivé caractéristique insoluble ayant été déjà utilisé par Thomas (31) pour isoler les acides sulfiniques, j'ai

employé le même procédé. La solution aqueuse alcaline, que donnent les lavages à la soude, est légèrement acidulée, puis additionnée d'un excès de chlorure ferrique, en solution concentrée. Il se forme immédiatement un précipité rouge orangé, très abondant, de sulfinat ferrique  $[\text{Ar}.\text{SO}^2]^3\text{Fe}$ , insoluble dans les acides, même concentrés, mais qui est décomposé par les bases fortes en donnant de l'hydrate ferrique et un sulfinat soluble. On filtre le précipité de sulfinat ferrique sur toile à la trompe, on lave deux fois à l'alcool pour enlever les dernières traces d'eau, et on achève la dessiccation en laissant une journée dans le vide sulfurique. Une fois sec, le précipité se conserve sans altération pendant plusieurs semaines, et les pesées peuvent être faites en toute tranquillité. Ce sel de fer ayant une formule bien déterminée, son poids donne immédiatement le poids d'acide sulfinique qui s'est formé.

## II. — TRAITEMENT DE LA COUCHE ÉTHÉRÉE

Cette solution contient le chlorure acétylénique, avec un peu d'acétylénique initial, du sulfonyl-chlorure en excès, et des produits sulfurés complexes.

Après l'avoir lavée à l'eau, on la sèche sur du carbonate de potasse qui a l'avantage d'éliminer en même temps l'eau et la majeure partie du chlorure d'acide. On chasse ensuite l'éther et on entraîne à la vapeur d'eau surchauffée.

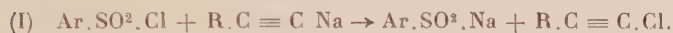
Le distillat, d'odeur caractéristique, légèrement fruitée, se sépare en deux couches. On décante, sèche sur quelques grains de sulfate de cuivre, et soumet le produit organique à deux rectifications. On sépare facilement, en tête, une petite quantité d'acétylénique vrai qui n'a pas réagi, et la majeure partie du produit passe dès la seconde fois sur 2 ou 3 degrés. Une troisième rectification donne le chlorure pur.

Dans le ballon ayant servi à l'entraînement, on retrouve une couche aqueuse acide (par les acides provenant de la

décomposition du chlorure d'acide  $\text{Ar} \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{Cl}$ ) et, au-dessous, une couche huileuse, que je n'ai jamais pu faire cristalliser. La distillation sous pression réduite n'a donné aucun résultat, car il y a décomposition et formation de produits sulfurés, d'odeur désagréable, ne passant pas à point fixe.

*Bilan de la réaction.* — La quantité d'acide sulfinique trouvée dépend beaucoup de la rapidité avec laquelle on traite la solution alcaline. Dans mes premières expériences, j'avais toujours trouvé un défaut d'acide par rapport à l'acétylénique chloré, défaut qui était de 10 à 15 o/o, parfois même au delà. Depuis j'ai obtenu des concordances bien meilleures, et il m'est même arrivé de trouver un excès de sulfinique.

Le tableau suivant donne les résultats trouvés. Les rendements sont exprimés en o/o du rendement théorique, calculé d'après l'équation :



sans tenir compte du carbure acétylénique récupéré, qui est de l'ordre de 5 à 10 o/o du carbure mis en œuvre.

|                            | Chlorure<br>de benzènesulfonyle |                     | Chlorure<br>de p. toluènesulfonyle |                     |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
|                            | Acétylénique<br>chloré          | Acide<br>sulfinique | Acétylénique<br>chloré             | Acide<br>sulfinique |
| Heptyne. . .               | 52 o/o                          | 60 o/o              | 60 o/o                             | 48 o/o              |
| Octyne . . .               | 65 o/o                          | 72 o/o              | »                                  | »                   |
| Nonyne. . .                | 55 o/o                          | 45 o/o              | »                                  | »                   |
| Phényl-acé-<br>tylène. . . | 54 o/o                          | 43 o/o              | 65 o/o                             | 49 o/o              |

De l'examen de ce tableau, il résulte que la formule (I) rend bien compte de la formation simultanée d'acide sulfinique et de chlorure acétylénique. Or les réactions de ce genre sont tout à fait exceptionnelles en chimie organique, et on n'avait signalé jusqu'ici que quelques exemples analogues, qui passaient pour des exceptions remarquables.

Ici les rendements dépassent 50 o/o du rendement théorique ; il nous faut donc en conclure que le chlore des sulfo-

nylchlorures est dans un état spécial, comparable à l'état de l'iode dans l'iodure de cyanogène,  $\text{CN.I}$ , ou à l'état du brome dans le bromure,  $\text{CN.Br}$ , puisque, ici comme là, il peut y avoir double échange entre l'halogène et un métal.

D'autre part l'examen du tableau montre qu'une importante quantité de matière (qui dépasse 30 o/o dans le cas le plus favorable) n'a pu être isolée sous forme de composé défini, à la fin de la réaction. La majeure partie forme le résidu de l'entraînement à la vapeur, et j'ai déjà dit que je n'ai rien pu tirer de ces résines, ni par distillation sous pression réduite, ni par dissolution dans divers solvants.

Par analogie avec les résultats obtenus avec les chlorures d'acide  $\text{R.CO.Cl}$ , on peut penser qu'il s'est formé une sulfone acétylénique, d'après la réaction (II).



En confirmation de cette hypothèse, on trouve, en décomposant par l'eau distillée le produit de la réaction initiale, qu'il s'est formé du chlorure de sodium <sup>(1)</sup>.

La sulfone acétylénique qui prendrait naissance serait instable et résinifiée par une élévation de température.

En résumé la réaction :



représente le phénomène principal, et les produits qu'elle fait prévoir peuvent être isolés dans des proportions qui varient de 50 à 70 o/o du rendement théorique suivant les cas. Des réactions parasites, non déterminées, limitent le rendement, mais la méthode n'en demeure pas moins une bonne méthode de préparation des acétyléniques  $\alpha$  chlorés, que l'on ne pouvait pas obtenir jusqu'ici.

<sup>(1)</sup> Mais cette constatation ne permet pas de tirer une conclusion ferme, car ce chlorure peut aussi provenir d'une décomposition du chlorure d'acide sulfonique en milieu alcalin.

## CHAPITRE II

### EXTENSION DE LA RÉACTION A D'AUTRES DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DES ACÉTYLÉNIQUES

Par analogie avec les résultats observés dans la préparation des iodures acétyléniques où magnésiens acétyléniques dérivés sodés, argentiques et cuivreux, donnent des résultats identiques, on pouvait espérer qu'il en serait de même pour les chlorures.

Des essais tentés avec le phénylacétylène et l'heptyne ont montré *qu'il en était bien ainsi pour les magnésiens, mais que la réaction n'avait pas lieu, même à 100°-120°, avec les dérivés argentiques ou cuivreux.*

#### I<sup>o</sup> MAGNÉSIENS ACÉTYLÉNIQUES

Le magnésien acétylénique est préparé avec soin par contact prolongé du carbure acétylénique vrai avec un léger défaut de bromure d'éthyle magnésium (1). Une ébullition de quelques heures termine la réaction, que l'on peut suivre en recueillant l'éthane qui se dégage.

On verse, peu à peu, le magnésien acétylénique ainsi obtenu dans un excès de sulfonylchlorure en solution dans l'éther anhydre. Il se produit aussitôt une réaction avec un

---

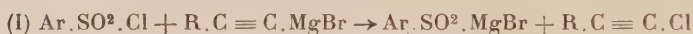
(1) Il est nécessaire qu'il ne reste plus de bromure d'éthyl-magnésium dans la solution que l'on fait réagir, parce que ce corps réagit vivement sur les sulfonylchlorures, en donnant une réaction que j'étudierai plus loin (p. 54).

faible dégagement de chaleur, sensible à la main, et provoquant une légère ébullition de l'éther. Au bout de peu de temps il se forme des flocons blanchâtres qui tombent au fond du ballon, et, quand on a ajouté tout le magnésien, on observe la formation de deux couches : la supérieure éthérée, légèrement verdâtre, l'inférieure à moitié solide, blanche ou grise.

Pour achever la réaction, on chauffe au bain-marie pendant une heure ou deux. Ensuite on détruit par l'eau glacée, et on ajoute de l'acide chlorhydrique pour dissoudre la couche inférieure (1).

Après complète dissolution, on extrait plusieurs fois à l'éther ; et on traite la solution éthérée comme dans le cas des dérivés sodés.

Le tableau ci-dessous donne les résultats trouvés, exprimés en o/o du rendement théorique, calculé d'après l'équation :



et en tenant compte de l'acétylénique récupéré.

|                   | Chlorure<br>de benzènesulfonyle |                     | Chlorure<br>de p. toluènesulfonyle |                     |
|-------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
|                   | Acétylénique<br>chloré          | Acide<br>sulfinique | Acétylénique<br>chloré             | Acide<br>sulfinique |
| Heptyne . . .     | 37 o/o                          | 20 o/o              | 40 o/o                             | 23 o/o              |
| Phénylacétylène . | 35 o/o                          | 25 o/o              | 33 o/o                             | 27 o/o              |

La vérification de l'équation (1) est donc excellente, et la réaction se passe, ici aussi, comme avec les dérivés sodés : il y a *permutation entre le chlore et le groupement positif MgBr du magnésien*. Les réactions parasites sont plus importantes que dans le cas précédent, aussi l'emploi des dérivés sodés est-il tout indiqué pour la préparation des acétyléniques chlorés.

---

(1) Il arrive parfois que la dissolution soit assez difficile, mais le précipité est toujours entièrement soluble dans l'acide concentré.

J'ai appris, depuis la fin de ce travail, que MM. Gilmann et Fothergill avaient étudié l'action du benzènesulfonylchlorure sur le magnésien du phénylacétylène, et qu'ils avaient trouvé des résultats analogues aux miens (8). Cependant mes expériences vérifient mieux que les leurs l'équation (I) : Alors qu'ils ne trouvent que 1,2 o/o du rendement théorique d'acide sulfinique, j'en trouve 25 o/o, et alors qu'ils n'ont obtenu que 13,7 o/o d'acétylénique chloré (rendement calculé en tenant compte de 51,2 o/o de carbure récupéré), j'en ai 35 o/o avec seulement 9 o/o de carbure inaltéré.

Les chiffres que je viens de citer montrent une notable amélioration dans le rendement, amélioration qui doit provenir de la préparation du magnésium acétylénique. La faible proportion de sulfonyl-chlorure retrouvé par les auteurs américains (4.8 o/o) conduit à penser qu'il restait une importante quantité de bromure d'éthylmagnésium dans le magnésien qu'ils ont utilisé. Cet organo-magnésien réagit sur le sulfonyl-chlorure, et aussi sur le sulfinat qui se forme en donnant des réactions sur lesquelles je reviendrai [voir p. 54]. Cette hypothèse explique, d'une part, la grande quantité d'acétylénique qui n'a pas réagi, et d'autre part la petite quantité de sulfonyl-chlorure et de sulfinat qu'ils ont trouvée.

Donc nos résultats sont qualitativement les mêmes, mais au point de vue quantitatif, les rendements que j'ai obtenus sont nettement supérieurs à ceux des auteurs américains, et apportent une meilleure confirmation à l'équation (I).

Enfin j'ai montré que les carbures gras donnaient la même réaction que les carbures aromatiques, ce qui n'était pas inutile, puisqu'on ne connaissait pas de dérivés gras analogues, à part les dérivés de l'acétylène.

En résumé, la réaction est la même pour les magnésiens que pour les dérivés sodés. Il y a encore double échange entre un halogène et un groupement positif Mg Br.

*Dérivés argentiques.* — L'activité chimique des dérivés

argentiques est beaucoup plus faible que celle des dérivés sodés. Par exemple, Nef a trouvé qu'il fallait opérer à 190°-200°, pour provoquer la réaction entre le chlorure de benzoyle et le dérivé argentique du phénylacétylène (1), alors que la réaction est vive, même à froid, avec le dérivé sodé.

On pouvait donc prévoir, *a priori*, que la réaction serait lente, même à chaud, avec les sulfonyl-chlorures, mais elle présentait quand même un intérêt, parce que la présence d'impuretés (eau ou acides) dans le chlorure d'acide sulfonique n'aurait pas eu, dans ce cas, les graves conséquences qu'elle a dans le cas des dérivés sodés. Aussi ai-je tenté un essai sur le phénylacétylène.

6 g. de dérivé argentique, préparés par la méthode classique (28), ont été traités par un excès de chlorure de benzène-sulfonyle, 15 g., et chauffés à 90°-100° pendant trois heures. La masse noircit dès le début, puis son aspect ne paraît plus se modifier.

Le dérivé argentique se rassemble, peu à peu, au centre du ballon, mais il ne passe pas en solution, contrairement à ce qui se produit avec le chlorure de benzoyle.

Après avoir laissé refroidir, j'ai séparé le solide par filtration à la trompe, et distillé le liquide sous pression réduite. La température est montée sans arrêt à 124° sous 14 mm., température d'ébullition du sulfonyl-chlorure. Il ne s'est donc pas formé de chlorure acétylénique (Eb. : 71° sous 16 mm.).

J'ai retrouvé 11 g. de sulfonyl-chlorure, 4 g. 5 de précipité, et il est resté des résines dans le ballon à distiller.

Un essai tenté de la même manière avec 3 g. de dérivé cuivreux a été tout aussi infructueux.

De l'ensemble de ces manipulations, il résulte que l'on ne peut songer à remplacer les dérivés sodés par d'autres dérivés métalliques dans la préparation des acétyléniques  $\alpha$  chlorés : ce sont eux qui donnent les meilleurs résultats, et ils permettent de travailler à la température ordinaire. La seule

précaution qu'il est nécessaire de prendre est de n'opérer qu'avec des corps bien anhydres, et il faut pour cela purifier les sulfonyl-chlorures commerciaux, qui contiennent souvent de l'eau et des acides chlorhydrique et sulfonique en quantité pouvant atteindre 10 o/o.

---

### CHAPITRE III

#### PRÉPARATION DE QUELQUES DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES $\alpha$ CHLORÉS

*Heptyne-I-chloré.*  $C^7H^{14}Cl$  ou  $C^5H^{11}.C \equiv C.Cl$ .

#### PREMIÈRE EXPÉRIENCE

*Action du chlorure de benzènesulfonyle*  $C^6H^5.SO^2.Cl$ .

L'appareil se compose d'un ballon de grande capacité (2 à 3 litres pour une demi-molécule d'acétylénique) muni d'un bouchon à trois trous : l'un porte un tube à brome, l'autre un puissant agitateur mécanique, et le troisième communique à un réfrigérant ascendant.

On met, dans ce ballon, une demi-molécule d'heptyne, en solution dans un litre d'éther anhydre, et l'on effectue la sodation au moyen d'un excès d'amidure (27 g.) pulvérisé sous l'huile de vaseline et lavé deux fois à l'éther pour éliminer cette huile (29).

La sodation est longue : elle demande 6 à 7 heures. Pour obtenir de bons rendements, il est avantageux de verser le carbure en deux ou trois fois sur l'amidure, recouvert d'éther, et d'agiter vivement pendant trois heures, sans chauffer. L'agitation est, sinon indispensable, du moins très utile : elle empêche le dérivé sodé qui se forme, d'enrober les grains d'amidure, et, par le brassage énergique qu'elle provoque, elle complète la pulvérisation. Pendant toute cette partie de l'opération le dégagement d'ammoniac est faible.

Ensuite on chauffe au bain-marie, tout en continuant à agiter. Le dégagement d'ammoniac devient alors très important : en trois quarts d'heure, on recueille à peu près 70 o/o de la quantité théorique, calculée d'après l'équation :



On continue à maintenir l'ébullition pendant encore deux heures et on constate que le dégagement gazeux se ralentit fortement. Finalement je n'ai jamais obtenu plus de 80 o/o de la quantité d'ammoniac calculée d'après l'équation indiquée plus haut. M. Bourguel avait déjà signalé ce défaut d'ammoniac (33).

L'éther en retient d'ailleurs une quantité non négligeable qu'il faut éliminer pour éviter des pertes en sulfonyl-chlorure. En effet ces deux corps, sulfonyl-chlorure et ammoniac, se combinent dès la température ordinaire en donnant une sulfamide,  $Ar.SO^2.NH^2$ .



Pour éviter cette réaction parasite, on remplace le réfrigérant ascendant par un réfrigérant descendant, et on distille 100 à 200 cm<sup>3</sup> d'éther de manière à chasser complètement les gaz dissous. Le dérivé sodé se présente alors sous la forme d'une pâte blanche, dans laquelle l'agitation est difficile.

On remonte le réfrigérant ascendant, et l'on fait réagir le sulfonyl-chlorure. L'expérience ayant montré que le rendement en acétylénique  $\alpha$  chloré était indépendant de l'ordre dans lequel on faisait le mélange des réactifs, j'ai modifié la technique que j'employais au début (23), et je fais tomber le sulfonyl-chlorure en solution étherée dans le dérivé sodé.

La réaction ne se déclenche parfois qu'au bout d'un certain temps, et il faut avoir soin de ne verser le sulfonyl-chlorure que peu à peu pour éviter une ébullition trop violente de l'éther. Dès que la réaction est amorcée les additions peuvent se succéder rapidement, et en 15 ou 20 minutes tout peut être ajouté.

La masse devient rapidement moins visqueuse, et elle se colore en jaune comme je l'ai déjà dit. Au bout d'un certain temps l'agitation devient plus facile. Pour achever la réaction on chauffe au bain-marie pendant une heure ou deux et on laisse reposer une nuit.

On détruit par l'eau glacée (il reste toujours de l'amidure en excès provenant de la sodation, et il faut opérer avec précaution), on acidule par l'acide chlorhydrique et on extrait à l'éther. Cet extrait est lavé avec une solution de soude, ce qui donne une couche aqueuse contenant le sulfinat de sodium, et une couche éthérée contenant l'acétylénique.

L'entraînement à la vapeur d'eau de cette solution éthérée permet d'obtenir directement un mélange d'acétylénique vrai et d'acétylénique  $\alpha$  chloré, que l'on sépare par distillation fractionnée.

A partir de 48 g. d'heptyne et de 94 g. de chlorure de benzène-sulfonyle, j'ai retrouvé 5 g. de carbure vrai à côté de 35 g. de dérivé chloré. Rendement : 60 o/o en tenant compte du carbure récupéré. 52 o/o à partir du carbure initial.

Eb. 141°-142° dans l'air.  $n_{480}^D$  : 1,441.  $D_{480}$  : 0,918. R. M. Théorie : 37,39; tr. 37,5.

Tension superficielle :  $\gamma_{170}$  : 26 dynes-cm. 4. Parachor (34) : théorie : 326 (35); tr. : 321.

*Analyses.* — Subst. : 0 g. 391; ClAg : 0 g. 425; subst. : 0 g. 270; CO<sup>2</sup> : 0 g. 634; H<sup>2</sup>O : 0 g. 209; tr. o/o : Cl : 26,8; H : 8,6; C : 64,0; calc. pour C<sup>7</sup>H<sup>11</sup>Cl : Cl : 27,2; H : 8,4; C : 64,4.

## DEUXIÈME EXPÉRIENCE

### *Action du chlorure de p.toluènesulfonyle*



L'appareil est le même que dans la manipulation précédente : un ballon de grande capacité, portant une ampoule à

brome, un agitateur et un réfrigérant ascendant. On effectue la sodation de l'acétylénique comme il a été indiqué, puis on fait tomber peu à peu un léger excès de sulfonyl-chlorure dans le dérivé sodé.

32 g. d'heptyne  $\left(\frac{1}{3} \text{ molécule}\right)$  sodés par 18 g. d'amidure, ont été traités par 75 g. de chlorure de p. toluènesulfonyle, fraîchement distillés, en solution dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre.

Après traitement habituel on retrouve 4 g. de carbure qui n'a pas réagi, et 26 g. d'heptyne chloré passant à 141<sup>0</sup>-142<sup>0</sup> sous 760 mm. Rendement : 60 o/o.

*Octyne chloré* C<sup>8</sup>H<sup>13</sup>Cl ou C<sup>6</sup>H<sup>13</sup>.C ≡ C.Cl.

Dans l'appareil déjà décrit, 42 g. (0 molécule 4) d'octyne sont sodés par un gros excès d'amidure, 30 g., dans 750 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, et traités par 70 g. de chlorure de benzène-sulfonyle.

On isole à la fin 5 g. d'acétylénique vrai et 37 g. d'octyne chloré. Rendement 65 o/o.

Les constantes de ce corps, qui n'avait pas encore été préparé, sont les suivantes :

Eb. : 61<sup>0</sup>-62<sup>0</sup> sous 17 mm.  $n_{20}^D$  : 1,445. D<sub>20</sub> : 0,912. R. M. théorie : 42,00; tr. 42,17.

$\gamma_{20}^D$  : 26,1. Parachor : théorie : 366; tr. : 356.

*Analyses.* — Subst. : 0 g. 322. ClAg : 0 g. 317; subst. : 0 g. 297; CO<sub>2</sub> : 0 g. 718; H<sub>2</sub>O : 0 g. 248; calc. pour C<sup>8</sup>H<sup>13</sup>Cl o/o : Cl : 24,6; C : 66,4; H : 9,0; tr. o/o : Cl : 24,3; C : 66,0; H : 9,3.

*Nonyne chloré* C<sup>9</sup>H<sup>15</sup>Cl ou C<sup>7</sup>H<sup>15</sup>.C ≡ C.Cl.

18 g. de nonyne vrai (0 mol. 15) sodés par la méthode habituelle ont été traités par 30 g. de chlorure de benzène-

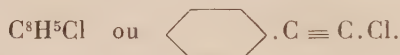
sulfonyle. Après traitement ordinaire, j'ai isolé 2 g. de carbure vrai, puis 13 g. d'acétylénique chloré. Rendement : 55 o/o. — Ce corps n'avait pas encore été préparé — Voici ses constantes :

Eb. :  $75^{\circ},77^{\circ}$  sous 15 mm.  $n_{20}^D$  : 1,450.  $D_{20}$  : 0,906. R. M. théorie : 46,6; tr. : 47,0.

$\gamma_{20^{\circ}}$  = 26,0. Parachor : théorie : 406; tr. : 395.

*Analyses.* — Subst. : 0 g. 242; ClAg : 0 g. 220; subst. : 0 g. 316;  $\text{CO}_2$  : 0 g. 796;  $\text{H}_2\text{O}$  : 0 g. 276; tr. o/o : Cl : 22,6; H : 9,8; C : 68,7; calc. pour  $\text{C}^8\text{H}^5\text{Cl}$  : Cl : 22,4; H : 9,46; C : 68,1.

### Phénylacétylène $\alpha$ chloré



Une demi-molécule de phénylacétylène (50 g.) est sodée dans un litre et demi d'éther anhydre au moyen de 30 g. d'amidure de sodium, bien pulvérisé et lavé à l'éther pour enlever l'huile de vaseline ayant servi à la pulvérisation.

La sodation est beaucoup plus rapide qu'avec les carbures gras : le dégagement gazeux a lieu à froid et, après un chauffage de peu de durée il atteint 95 à 98 o/o de la quantité calculée d'après l'équation :



Pour accélérer la réaction, on chauffe dès le début au bain-marie, et en trois heures le dégagement d'ammoniac est terminé. On distille 150 cm<sup>3</sup> d'éther pour éliminer les dernières traces d'ammoniac ; alors le dérivé sodé forme une masse blanche, pâteuse, occupant la moitié d'un ballon de trois litres.

Dans ce dérivé sodé, j'ai fait tomber lentement 90 g. de chlorure de benzenesulfonyle, en solution dans l'éther, tout en brassant l'ensemble au moyen d'un agitateur mécanique : la réaction est plus vive qu'en série grasse ; l'éther se

met à bouillir dès le début, et la masse jaunit rapidement. Après avoir chauffé trois heures au réfrigérant ascendant, on laisse refroidir et l'on traite par l'eau glacée. Après les lavages habituels, la distillation directe de la solution éthérée m'a donné 37 g. de phénylacétylène chloré, passant à 71° sous 16 mm., et 9 g. de phénylacétylène.

Eb. : 71° sous 16 mm. ·  $n_{18}^D$  : 1,576 ;  $D_{18}$  : 1,126. R. M. : théorie : 38,4 ; tr. : 40,1.

$\gamma_{20}^0 = 36,1$ . Parachor : théorie : 316 ; tr. : 297.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 204 ; ClAg : 0 g. 127. — Subst. : 0 g. 352 ; CO<sup>2</sup> : 0 g. 897 ; H<sup>2</sup>O : 0 g. 216 ; tr. o/o : Cl : 26,2 ; H : 4,01 ; C : 69,5 ; calc. pour C<sup>8</sup>H<sup>5</sup>Cl : Cl : 26,0 ; H : 3,73 ; C : 70,3.

Ce corps avait déjà été obtenu par Nef, qui indique 74° sous 14 mm. comme point d'ébullition (A. 308, p. 309). Cette température est certainement trop élevée.

#### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ACÉTYLÉNIQUES $\alpha$ CHLORÉS

Tous les dérivés chlorés gras sont des liquides mobiles, incolores, se conservant pendant plusieurs semaines sans altération. Leur odeur rappelle celle des carbures acétyléniques, mais elle est beaucoup plus fruitée.

Le phénylacétylène chloré est aussi un liquide, incolore, mobile, d'odeur forte, caractéristique, qui noircit peu à peu en donnant des cristaux parfaitement formés. En un an les trois quarts du liquide se sont polymérisés, alors que la partie non altérée, isolée par distillation sous pression réduite, présente les mêmes constantes qu'aussitôt après sa préparation.

Il est beaucoup plus sensible à l'action de la chaleur que les dérivés gras, et se transforme en résine rouge par chauffage peu prolongé.

Les réfractions moléculaires de tous ces corps sont normales. Même l'exaltation trouvée pour le dérivé du phénylacé-

tylène (1,7) est de l'ordre de grandeur de celle que l'on trouve pour tous les corps où la triple liaison est fixée directement à un noyau benzénique.

Les indices pour les raies C, D, F, G, varient régulièrement et on peut remarquer que les différences  $n_D - n_C$ ,  $n_F - n_C$ ,  $n_G - n_C$ , sont des quantités à peu près constantes pour tous les corps d'une même série.

Les indices, mesurés au réfractomètre Pulfrich, sont :

|                         | temp | $n_C$  | $n_D$  | $n_F$  | $n_G$  |
|-------------------------|------|--------|--------|--------|--------|
| Heptène chloré . . .    | 12°9 | 1,4402 | 1,4429 | 1,4492 | 1,4546 |
| Octène chloré . . .     | 12°7 | 1,4447 | 1,4472 | 1,4536 | 1,4589 |
| Nonyne chloré . . .     | 13°0 | 1,4492 | 1,4519 | 1,4582 | 1,4634 |
| Phénylacétylène chloré. | 14°9 | 1,5731 | 1,5798 | 1,5975 | 1,6134 |

Ce qui donne pour les différences d'indice :

|                             | $n_D - n_C$ | $n_F - n_C$ | $n_G - n_C$ |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Heptyne chloré . . . . .    | 0,0027      | 0,0090      | 0,0144      |
| Octène chloré . . . . .     | 0,0025      | 0,0089      | 0,0142      |
| Nonyne chloré . . . . .     | 0,0027      | 0,0090      | 0,0142      |
| Phénylacétylène chloré. . . | 0,0067      | 0,0214      | 0,0403      |

Ces différences sont donc les mêmes, aux erreurs d'expériences près, pour tous les corps de la série grasse. Quand on passe à la série aromatique, il se manifeste une grosse variation.

Cette propriété n'est pas particulière aux acétyléniques  $\alpha$  chlorés : je l'ai vérifiée sur un certain nombre de carbures bisubstitués que j'ai préparés, et les chiffres publiés dans la littérature permettent de l'étendre à un grand nombre de dérivés organiques. Je reviendrai plus longuement sur ce point et sur les conséquences que l'on peut en tirer [p. 100].

J'ai aussi déterminé les parachors (34) de ces divers chlorures et trouvé une différence *systématique* avec les valeurs calculées d'après Mumford et Phillips (35) : *les valeurs trouvées sont toutes trop faibles*. La différence, qui atteint 6 o/o avec le phénylacétylène chloré, n'est plus que de 1 o/o

avec l'heptyne chloré. Quoique faible, cette différence systématique ne doit pas provenir d'erreurs expérimentales, et doit être rapprochée de déficits semblables qui ont été signalés chaque fois que plusieurs atomes ou groupements négatifs sont placés côte à côte dans une molécule organique.

En effet l'erreur relative sur le parachor P :

$$P = \gamma \frac{1}{4} \frac{M}{D-d}$$

( $\gamma$ , tension superficielle en dynes-cm. ; M, masse moléculaire ; D, densité du liquide ;  $d$ , densité de la vapeur saturante) est égale à :

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{1}{4} \frac{\delta \gamma}{\gamma} + \frac{\delta[D-d]}{D-d}$$

et lorsqu'on opère dans des conditions où la densité de vapeur,  $d$ , est négligeable devant la densité du liquide, cette expression se réduit à :

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{1}{4} \frac{\delta \gamma}{\gamma} + \frac{\delta D}{D}$$

Or la cause d'erreur la plus importante vient de la tension superficielle, et l'erreur sur la densité D est négligeable. On peut donc écrire :

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{1}{4} \frac{\delta \gamma}{\gamma}$$

L'erreur relative sur le parachor est le quart de l'erreur relative sur la tension superficielle. Il s'agit donc d'évaluer l'erreur que l'on commet dans la mesure de cette grandeur.

Pour mesurer cette tension, j'ai employé la méthode des gouttes, que j'ai contrôlée de deux façons différentes :

1° Le tube dont je me suis servi a été taré au moyen de la benzine exempte de thiophène, distillée et conservée sur le sodium. J'ai ensuite déterminé la tension superficielle de divers liquides organiques ; l'accord entre les résultats trouvés et les chiffres indiqués par Sugden (36) a été toujours supérieur au 1/20.

2° Dans quelques cas j'ai contrôlé les résultats trouvés par la méthode des doubles bulles telle que l'a indiquée Sugden (37). Là encore les erreurs relatives ont toujours été inférieures au  $1/20$ , souvent même au  $1/40$ .

Je puis donc en conclure que l'erreur commise sur le parachor est inférieure au  $1/80$ . Par conséquent le déficit systématique relevé avec les chlorures acétyléniques ne provient pas d'erreurs de mesure.

D'autre part, on ne peut non plus chercher la cause de cette erreur dans la valeur de l'incrément adopté pour la triple liaison entre atomes de carbone, puisque cette valeur m'a donné d'excellents résultats avec les carbures acétyléniques bisubstitués. Donc le déficit systématique observé provient de la molécule étudiée et il faut l'attribuer au voisinage de la triple liaison et de l'atome de chlore qui provoque une « contraction » analogue à celle observée lorsque plusieurs groupements négatifs sont fixés à une même molécule.

Une contraction égale à 9 représente bien l'ensemble des expériences puisqu'on arrive aux nombres théoriques 317, 357, 397, pour les dérivés gras, en bon accord avec les chiffres expérimentaux : 321, 356, 395.

---

## CHAPITRE IV

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ACÉTYLÉNIQUES $\alpha$ HALOGÉNÉS

Les propriétés chimiques des acétyléniques  $\alpha$  halogénés ont été étudiées par deux groupes de chercheurs : d'abord par Nef (12), ensuite par MM. Grignard et Perrichon (3 et 22).

Nef a étudié les divers dérivés halogénés (chlorure, bromure et iodure) issus d'un même carbure, le phénylacétylène, alors que MM. Grignard et Perrichon ont comparé entre eux les bromures et les iodures de carbures très divers, aussi bien aliphatiques qu'aromatiques.

Les renseignements que nous possédons sur les bromures et les iodures sont donc très complets, mais nos connaissances manquent de généralité en ce qui concerne les chlorures, puisqu'un seul de ces dérivés a été étudié. Ayant en main une méthode pratique pour préparer ces composés, je me suis proposé de compléter nos connaissances sur ce point.

Avant d'exposer les résultats que j'ai obtenus, il est bon que je rappelle, brièvement, les propriétés chimiques des acétyléniques  $\alpha$  halogénés, telles qu'elles découlent des recherches de mes prédécesseurs, puisque mon plan de travail a été établi en tenant compte des particularités qu'ils avaient signalées.

Ces propriétés chimiques peuvent se diviser en deux grands groupes :

1<sup>o</sup> Propriétés de la fonction acétylénique ;

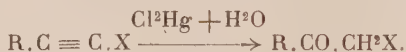
2<sup>o</sup> Propriétés de la fonction chlorure, bromure ou iodure.

## 1°. — FONCTION ACÉTYLÉNIQUE

Les réactifs de la fonction acétylénique vraie, —  $C \equiv C.H$ , ne réagissent que très lentement, et donnent naissance au dérivé correspondant au carbure vrai, c'est-à-dire qu'ils ne réagissent qu'après destruction de l'halogénure (Nef).

Par exemple le chlorure cuivreux ammoniacal donne avec le bromure de phénylacétylène, le dérivé cuivreux correspondant, mais la réaction demande plusieurs heures pour être complète (Nef).

Au contraire les réactifs des acétyléniques bisubstitués, comme les sels de mercure donnent, immédiatement, un abondant précipité, qui, détruit par les acides, donne la cétone correspondante : c'est l'application aux dérivés halogénés d'une méthode classique d'hydratation des acétyléniques <sup>(1)</sup> (Perrichon).



L'addition d'une molécule d'eau sur la triple liaison peut encore se faire au moyen de l'acide sulfurique concentré. Mais, alors que la réaction est très facile avec les dérivés où la fonction acétylénique est directement accolée à un noyau benzénique, elle est très difficile avec les dérivés de carbures gras : après plusieurs heures d'agitation avec un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique glacial, l'heptyne bromé,  $C^5H^{11}.C \equiv C.Br$ , est retrouvé inaltéré, alors que le bromophényl-acétylène,  $C^6H^5.C \equiv C.Br$ , est hydraté en dix minutes dans les mêmes conditions.

Les halogènes se fixent aussi sur la triple liaison, mais moins facilement que sur les carbures. A partir des iodures et de l'iode on ne fixe que deux atomes d'iode et l'on obtient

---

(1) Il peut parfois se produire une réaction parasite : avec les dérivés iodés,  $R.C \equiv C.I$ , et  $Cl^2Hg$ , on arrive à une cétone chlorée,  $R.CO.CH^2Cl$ , et non pas à une cétone iodée que l'on pourrait attendre par suite de la fixation d'une molécule d'eau sur la triple liaison.

des dérivés triiodés ; de même avec le brome on ne fixe que deux atomes de Br par molécule (Perrichon).

En résumé la fonction acétylénique jouit de ses propriétés habituelles. Elle donne des composés d'addition, mais les réactions sont plus difficiles qu'avec les carbures acétyléniques.

## 2° FONCTION HALOGÉNURE.

L'halogène n'a aucune des propriétés classiques : ou bien il ne réagit pas sur les réactifs ordinaires, ou bien il donne des réactions anormales.

A) *Métaux*. — Nef a étudié l'action du *sodium* sur le bromure de phénylacétylène. L'action est lente et on obtient du phénylacétylène sodé, sans que l'on puisse mettre en évidence la formation de diphényldiacétylène, qui pourrait se former par duplication de la molécule, comme cela se produit avec les halogénures saturés.



M. Perrichon a étendu la réaction aux bromures dérivés de carbures gras.

*Le Zinc*, en milieux aqueux ou alcoolique, conduit de même au carbure acétylénique vrai, toujours sans formation de *diacétylénique* (Nef).

Le magnésium réagit avec une grande lenteur sur les iodures et donne le magnésien acétylénique correspondant (Perrichon).

B) *Hydrates métalliques*. — MM. Grignard et Perrichon ont essayé de saponifier les bromures  $\alpha$ -acétyléniques, par des hydrates de métaux lourds (hydrate d'argent ou de plomb) en milieu anhydre pour obtenir un isomère de cétène.



Ils n'ont réussi ni à isoler un cétène ni même un produit de polymérisation (38). Ils ont constaté qu'aucune réaction

n'avait lieu dans les conditions où ils opéraient (benzène bouillant).

Ils ont alors envoyé les vapeurs de bromure sur de la potasse sèche à 150°, puis sur de la chaux à 300°; et ont retrouvé 50 o/o du bromure mis en œuvre, non altéré et semblant même purifié, puisque d'odeur plus agréable et se conservant mieux que le produit initial. La partie manquante a été résinifiée par suite de l'élévation de température, mais il n'y a pas eu trace de saponification.

C) *Potasse alcoolique*. — Nef a montré que le résultat dépendait du dérivé halogéné utilisé (39) :

Avec le *chlorure de phénylacétylène* on n'isole que de l'*acide phénylacétique*,  $C^6H^5.C \equiv C.Cl \rightarrow C^6H^5.CH^2.CO.OH$ .

Avec l'*iodure, que du phénylacétylène*,

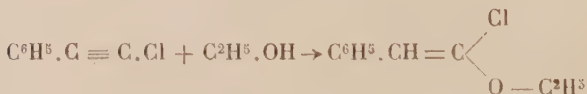


et avec le *bromure*, un *mélange de phénylacétylène et d'acide phénylacétique*.

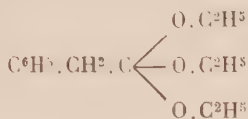
MM. Grignard et Perrichon ont étendu ces résultats aux divers dérivés qu'ils ont préparés : les *iodures* ne donnent jamais que le *carbure acétylénique vrai*, et les *bromures* donnent un *mélange de carbure vrai et d'acide saturé*.

Pour expliquer ces diverses observations, on est obligé d'admettre que le chlorure et l'iodure de phénylacétylène réagissent de deux manières différentes; le bromure réagissant en partie comme le chlorure, en partie comme l'iodure.

a) *Chlorure*. — Tant que la triple liaison est intacte, l'halogène ne réagit pas. La réaction primitive est alors une addition d'alcool sur la fonction acétylénique, avec formation d'un éther chloro-vinyle, que Nef a pu isoler dans la préparation du chlorophénylacétylène, à partir du dichlorostyrol et de la potasse alcoolique.



Ensuite cet éther chloro-vinyle réagit sur l'alcool potassé par son chlore et fixe une molécule d'alcool sur sa double liaison. On obtient ainsi un corps :



qui est instable et qui se décompose en éther éthylique de l'acide phénylacétique,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5$ , qui, par saponification donne l'acide lui-même,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{OH}$ .

b) *Iodures*. — L'halogène a des propriétés particulières dues à la grande activité de ses valences secondaires.

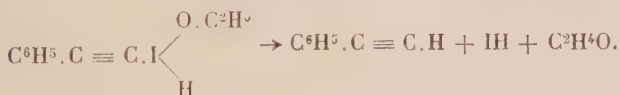
C'est ainsi qu'avec l'aniline, on obtient une combinaison moléculaire que l'on peut faire cristalliser dans la ligroïne et

qui correspond à la formule :  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \equiv \text{C}.\text{I} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{NH}.\text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ .

Par analogie avec ce résultat, on peut admettre qu'avec la potasse alcoolique il y a addition d'alcool sur l'iode et formation d'un complexe instable :



Ce corps se décompose spontanément en donnant du phénylacétylène,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \equiv \text{C}.\text{H}$ , de l'acide iodhydrique,  $\text{IH}$ , et des résines aldéhydiques :



c) *Bromures*. — Les bromures peuvent donner soit une réaction analogue à celle des chlorures (addition sur la triple liaison, puis réaction de l'halogène) soit une réaction analogue à celle des iodures (addition sur les valences secondaires du brome). D'où les résultats observés.

MM. Grignard et Perrichon ont signalé que les proportions de carbure et d'acide isolés dans cette réaction dépendaient du radical carboné de l'acétylénique.

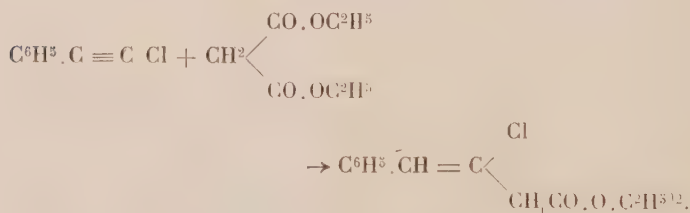
Avec les composés où la triple liaison est fixée sur un noyau aromatique, il se forme surtout de l'acide  $\text{Ar} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$ ; avec les composés de la série grasse, il se forme principalement du carbure,  $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{H}$ .

On peut expliquer ces résultats en tenant compte de la facilité avec laquelle se font les additions sur la triple liaison. En série aromatique, où l'addition est facile, la potasse alcoolique se fixe sur la liaison acétylénique et on obtient surtout de l'acide : exemple :  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  (comme avec le chlorure). En série grasse, où l'addition est plus difficile (voir les résultats obtenus dans l'hydratation) l'alcool se fixe sur les valences complémentaires du brome, et on isole surtout du carbure,  $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{H}$  (comme dans le cas de l'iodure).

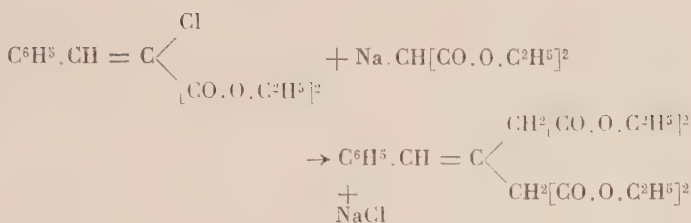
L'explication est donc parfaitement logique et rend bien compte de tous les faits observés.

B) *Malonate d'éthyle*. — Nef a étudié l'action du malonate d'éthyle sodé sur les divers dérivés qu'il a préparés. L'iodure et le bromure donnent du phénylacétylène, uniquement, alors que le chlorure réagit différemment. La réaction est facile et a lieu dès la température ordinaire.

Il se produit d'abord une addition de malonate sur la triple liaison :



Puis il y a réaction du dérivé chloré ainsi formé sur une molécule de malonate sodé, comme dans une synthèse malonique normale :



Là encore il y a donc une très grosse différence entre les propriétés des chlorures et les propriétés des iodures et des bromures.

Les premiers manifestent une activité que ne montrent pas les derniers et il était intéressant de rechercher si la différence signalée par Nef dans un cas particulier, se maintenait avec les autres dérivés chlorés.

Je me suis donc proposé d'étudier :

1<sup>o</sup> Les propriétés de la fonction acétylénique — et en particulier de rechercher si les additions sur les dérivés chlorés des carbures gras étaient plus difficiles que sur les carbures correspondants.

2<sup>o</sup> L'action des métaux (sodium, zinc), pour voir s'il n'y avait pas duplication de la molécule, comme dans le cas des dérivés saturés;

3<sup>o</sup> L'action de la potasse alcoolique, pour voir si la différence entre les dérivés iodés et chlorés signalée par Nef se maintenait même dans les cas où l'addition sur la triple liaison est difficile;

4<sup>o</sup> La saponification par les hydrates de métaux lourds;

5<sup>o</sup> L'action du malonate d'éthyle.

#### 1<sup>o</sup> PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION ACÉTYLÉNIQUE

A) *Chlorure cuivreux ammoniacal*. — Le chlorure cuivreux ammoniacal ne précipite pas immédiatement les chlorures  $\alpha$  acétyléniques. Au bout d'un certain temps (5 à 10 minutes) il apparaît un voile verdâtre entre le liquide

organique et la solution ammoniacale, qui augmente avec le temps, et au bout d'une dizaine d'heures d'agitation, le liquide organique est entièrement précipité.

Le précipité, filtré à la trompe, sur toile, donne, par l'acide chlorhydrique, le carbure vrai correspondant. Par exemple 13 g. d'heptyne  $\alpha$  chloré (0,1 mol.) m'ont donné 5,5 d'heptyne vrai (Eb. : 99°-100°). Rendement : 56 o/o.

Nef a signalé un résultat analogue avec le phénylacétylène bromé.

B) *Sels de mercure*. — Les sels de mercure, aussi bien le chlorure que le réactif de Denigès (40) (sulfate mercurique en solution acide) donnent immédiatement un abondant précipité blanc. Par décomposition en milieu acide, on obtient une cétone chlorée, que l'on entraîne à la vapeur d'eau. On ne recueille qu'une petite quantité de liquide organique, que l'on sèche sur le sulfate de cuivre et que l'on rectifie. À côté d'un peu d'acétylénique, on trouve la cétone chlorée correspondante avec des rendements faibles (moins de 30 o/o).

Il reste toujours dans le ballon ayant servi à l'entraînement, une certaine quantité de précipité blanc jaunâtre qui ne disparaît pas, même en prolongeant le passage de la vapeur pendant deux heures.

L'heptyne chloré m'a ainsi donné la cétone chloro-méthylée correspondante  $C^5H^{11}.CO.Cl$  avec des rendements de 24 et 28 o/o.

Eb. : 72°-75° sous 20 mm. :  $n_{20}^D$  : 1,450 ;  $D_{20}$  : 0,802. R. M. théorie : 49,4 ; tr. : 49,9.

*Analyses*. — Subst. : 0 g. 352 ;  $ClAg$  : 0 g. 432. — Subst. : 0 g. 292 ;  $CO^2$  : 0 g. 592 ;  $H^2O$  : 0 g. 537 ; tr. 0,0 : C : 24,2 ; H : 9,02 ; Cl : 55,3 ; calc. pour  $C^7H^{13}ClO$  ; Cl : 23,9 ; H : 8,75 ; C : 56,5.

C) *Acide sulfurique*. — Un acétylénique chloré de la série grasse agité avec un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'acide acétique, même pendant 5 heures, ne subit pas d'hydratation. On retrouve les trois quarts du

composé mis en œuvre sans pouvoir déceler la présence de cétone chlorée.

Au contraire, en série aromatique, l'hydratation est facile, puisque dix minutes suffisent à hydrater le bromophénylacétylène dans les mêmes conditions (Nef).

D) *Halogènes.* — La fixation des halogènes est plus difficile que pour les carbures vrais : le brome réagit rapidement, au moins au début, mais avec l'iode la réaction est lente. Il faut chauffer deux jours l'octyne chloré avec une solution étherée d'iode pour avoir un dérivé diiodé.

*Octyne chloré et iode.* — 6 g. 7 d'octyne chloré ont été chauffés pendant deux jours, au bain d'eau, avec une solution de 12 g. d'iode dans 150 cm<sup>3</sup> d'éther.

Après traitement habituel on retrouve environ 2 g. d'octyne chloré et 4 g. d'un liquide rosé passant à 119-121° sous 2,5 mm., sans décomposition.

C'est un dérivé diiodé, C<sup>8</sup>H<sup>14</sup>.CI = CICI.

Eb. : 119-121° sous 2,5 mm. ;  $n_{18}^D$  : 1,597 ;  $D_{18}$  : 1,939 ; R. M. théorique : 69,1 ; tr. : 70,0 ;  $\gamma_{18} = 38,1$  dynes-cm. Parachor théorie : 527,8 ; tr. : 507.

Dosage d'halogène : ce dosage a été fait de la façon suivante :

0,303 g. de matière ont été décomposés par la chaux au rouge, et le mélange d'halogénures de calcium, qui a pris naissance a été mis en solution dans l'eau, traitée par un excès connu d'azotate d'argent, et filtré. L'excès d'azotate d'argent de la solution a été ensuite déterminé au moyen d'une solution N/10 de sulfocyanate d'ammonium.

Poids de subst. : 0 g. 303 ; Vol. de NO<sup>3</sup>Ag N/10 : 30 cm<sup>3</sup>. Vol. de SCN-NH<sup>4</sup> : 7,0 cm<sup>3</sup>. Nombre d'halogènes par molécule : tr. : 3,08 au lieu de : 3,00 théorique.

## 2° ACTION DES RÉACTIFS DE LA FONCTION CHLORURE

A) *Action du sodium.* — Nef a signalé que le sodium réagissait lentement sur l'iodophénylacétylène, en donnant du phénylacétylène sodé, sans jamais donner trace de duplication de la molécule. M. Perrichon a confirmé cette observation avec les dérivés bromés.

J'ai fait réagir l'heptyne et l'octyne chloré sur le sodium pulvérisé, en suspension dans l'éther. *La réaction est vive, l'éther se met à bouillir* et il est nécessaire de refroidir le ballon à réaction. Quand la réaction s'est ralentie, j'ai chauffé une heure, détruit par l'éther aqueux, lavé, séché, et distillé.

10 g. d'heptyne chloré ont donné 6 g. de carbure vrai et 9 g. d'octyne chloré, 5 g. 5 d'heptyne. Rt : 75 et 84 o/o.

*Il ne m'a pas été possible de mettre en évidence de diacétylénique.*

B) *Action du zinc en poudre.* — 13 g. d'octyne chloré, en solution alcoolique, ont été traités par 6 g. de zinc en poudre. *Il se produit une vive réaction* comme avec le sodium.

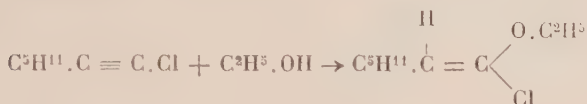
Après traitement ordinaire on isole 5 g. d'octyne vrai passant à 124-126°. Rt : 34 o/o.

C) *Heptyne chloré et éthylate de sodium.* — 27 g. d'heptyne chloré  $C^5H^{11}.C \equiv C.Cl$ , ont été chauffés au réfrigérant ascendant, pendant 6 heures, avec une solution de 6 g. de sodium dans 40 cm<sup>3</sup> d'alcool.

Au bout de ce temps, j'ai lavé à l'eau, extrait à l'éther et étudié séparément la solution étherée et la solution aqueuse. La première contient le chlorure acétylénique qui n'a pas réagi, avec les produits de la réaction n'ayant pas de propriétés acides ; la seconde contient les produits acides sous forme de sels de sodium.

*Solution étherée.* — Après avoir chassé l'éther et l'alcool j'ai distillé sous pression réduite. A côté de produits de têtes contenant de l'acétylénique chloré sans carbure vrai, j'ai trouvé 3 g. de liquide passant à 89-91° sous 27 mm.

Ce liquide est constitué, en partie, par un produit provenant de l'addition d'une molécule d'alcool sur la triple liaison analogue à celui que Nef (39) a signalé pour le phénylacétylène chloré.



En effet le corps obtenu contient du chlore, absorbe le brome, et ne donne rien avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

Mais le dosage d'halogène indique que le composé vinylique  $\text{C}^5\text{H}^{11}.\text{CH} = \overset{\text{O}.\text{C}^2\text{H}^5}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$ , n'est contenu qu'en petite

quantité (39 o/o). La majeure partie du produit est formé d'étheréthylque de l'acide heptanoïque,  $\text{C}^5\text{H}^{11}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5$ .

0 g. 282 de matière, analysés par la méthode à la chaux, ont donné 0 g. 089 de chlorure d'argent, ce qui correspond à un pourcentage de 7,8 o/o au lieu de 20,1 o/o. On n'obtient donc pas l'éther chloro-vinylique pur, contrairement à ce qui se passe avec le phénylacétylène chloré. Des observations analogues ont été déjà faites par Moureu, qui a montré que la fixation d'alcool (41 et 42) était facile sur les dérivés du phénylacétylène, mais plus difficile avec les dérivés de la série grasse.

Mais le point capital de cette recherche n'est pas tant la difficulté rencontrée dans l'isolement de ce composé d'addition, que *l'absence de carbure acétylénique vrai qui diffère nettement le chlorure des autres composés acétyléniques  $\alpha$  halogénés.*

Afin de bien vérifier l'absence de ce corps, une partie de la solution étherée a été agitée avec une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. Il s'est formé, à *la longue*, un léger précipité jaune verdâtre, qui doit être attribué à une petite

quantité d'heptyne chloré ayant échappé à l'action de l'éthylate de sodium.

*L'éthylate de sodium ne réagit donc pas sur les chlorures  $\alpha$  acétyléniques comme sur les bromures et les iodures. Les différences signalées par Nef pour les dérivés du phénylacétylène se retrouvent aussi en série grasse.*

*Solution aqueuse.* — Cette solution est acidifiée, et épuisée à l'éther. Par distillation on trouve 16 g. d'acide heptanoïque  $C^5H^{11}.CH^2.CO^2.H$  passant à 117-119° sous 15 mm. et à 221-223° dans l'air.

$$n_{17}^D : 1,424 ; D_{17} : 0,921 ; R. M. \text{ théorie} : 36,0 ; tr. : 36,3.$$

Ce résultat confirme celui qui a été obtenu dans l'étude de la solution étherée, puisque l'acide heptanoïque est isolé en proportion atteignant 74 o/o en tenant compte du composé isolé dans l'étude de la solution étherée : la seule réaction qui se produit provoque la formation d'acide saturé, sans trace de carbure vrai.

#### *Octyne chloré et potasse alcoolique.*

15 g. d'octyne chloré,  $C^6H^{13}.C \equiv C.Cl$ , ont été traités par 15 g. de potasse en morceaux en solution dans 40 g. d'alcool. Pour éviter qu'il ne reste de l'éther chloro-vinyle, comme dans la manipulation précédente, l'ébullition a été maintenue pendant 12 heures.

L'étude des produits formés a été menée comme dans l'exemple précédent : 1° étude d'une solution étherée, contenant les produits non acides ; 2° étude d'une solution aqueuse contenant les produits acides sous forme de sels de potassium.

La solution étherée n'a donné qu'une petite quantité d'éther éthylique de l'acide octanoïque,  $C^6H^{13}.CH^2.CO.O C^2H^5$  contenant des traces de chlore, visibles au fil de cuivre ; la solution aqueuse a donnée 10 g. 5 d'acide  $C^6H^{13}.CH^2.CO^2H$ , ce qui représente 70 o/o de la quantité théorique.

Ici, comme dans le cas précédent, il n'a pas été possible de mettre en évidence la formation de carbure vrai, même au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal. Avec l'extrait éthéré provenant directement des lavages du produit de la réaction, il se forme lentement un léger précipité jaune verdâtre, mais la réaction est si lente qu'elle doit être attribuée à des traces de chlorure acétylénique ayant échappé à l'action de la potasse. La réaction est donc identique à celle observée par Nef sur le phénylacétylène chloré.

D) *Hydrates de métaux lourds*. — M. Perrichon avait tenté des essais de saponification sur les bromures et les iodures, dans le but d'obtenir des cétènes :



Ces tentatives n'avaient abouti qu'à des insuccès.

Malgré ces résultats peu encourageants, j'ai tenté la même réaction avec les chlorures, qui donnent avec la potasse alcoolique des résultats beaucoup plus nets que les bromures. En effet on observe une *transformation complète en acide saturé, sans trace de carbure*, alors que les bromures ne donnent qu'une transformation partielle, avec beaucoup de carbure.

Or la formation d'acide saturé à partir des acétyléniques  $\alpha$  halogénés, peut être expliquée, comme nous l'avons vu, par une addition d'alcool sur la triple liaison, mais aussi par saponification et formation d'un corps  $R.C \equiv C.OH$ , instable, qui, s'isomérise en cétène,  $R.CH = C = O$ , d'où, par fixation d'eau, l'acide saturé,  $R.CH^2.CO.OH$  que l'on trouve.



On ne pouvait espérer isoler le cétène lui-même, mais peut-être un produit de polymérisation (38), ou tout au moins constater qu'il y avait réaction. Or l'expérience montre, qu'après 4 heures d'ébullition en milieu benzénique ou xylénique avec de l'hydrate d'argent ou de l'hydrate de

plomb, on retrouve 75 o/o du chlorure employé. Il reste, au fond du ballon à distiller, des résines, qui sont dues, tout au moins en grande partie, à une décomposition du dérivé chloré par la chaleur.

Il n'est donc pas possible de passer aux cétones par ce procédé, et l'explication proposée par Nef pour rendre compte de la formation d'acide saturé par l'action de la potasse reste l'explication la plus plausible.

E) *Malonate d'éthyle et heptyne chloré.* — Nef a signalé que le malonate d'éthyle réagissait facilement sur le phénylacétylène chloré. J'ai essayé d'obtenir la même réaction avec l'heptyne chloré, en opérant dans les conditions indiquées par l'auteur américain : on verse 1 molécule de dérivé chloré dans un mélange de 2 molécules de malonate d'éthyle et de 2 molécules d'éthylate de sodium.

Les résultats sont très différents de ceux obtenus en série aromatique : il ne se produit aucune réaction à froid, et lorsque l'on chauffe, la réaction a lieu entre l'éthylate de sodium et l'heptyne chloré, et non pas entre le malonate et l'heptyne chloré.

On retrouve de l'acide heptanoïque,  $C^5H^{11}.CH^2.CO.OH$  avec des rendements de 55 à 60 o/o et une importante quantité de liquide passant, sans palier, de 70° à 95° sous 20 mm. qui est, fort probablement, un mélange de malonate d'éthyle et des divers dérivés provenant de l'action de l'éthylate sur l'heptyne chloré.

F) *Action des iodures alcalins.* — J'ai essayé de remplacer le chlore par de l'iode, en utilisant une solution aqueuse d'iodure de potassium, puis une solution acétonique d'iodure de sodium (43), sans obtenir aucun succès.

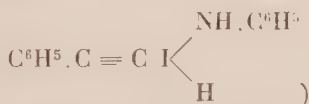
Dans ce dernier cas 20 g. d'heptyne chloré ont été chauffés à reflux, pendant 4 heures avec 200 cm<sup>3</sup> d'une solution normale d'iodure de sodium. J'ai retrouvé 15 g. de chlorure, passant à 141°-143° ; le résidu restant dans le ballon étant insignifiant.

## CONCLUSIONS

*La fonction acétylénique a conservé ses propriétés.* — Les additions se font, avec tous les dérivés acétyléniques  $\alpha$  halogénés comme avec les carbures acétyléniques. Toutefois, en série grasse, la fixation d'une molécule d'eau sur la triple liaison est difficile. Il faut employer les sels de mercure pour obtenir un résultat, et encore le rendement en cétone chlorée est-il mauvais. L'acide sulfurique, même concentré, n'agit pas, contrairement à ce qui se passe avec les carbures.

*Au contraire les propriétés du chlore, du brome ou de l'iode sont complètement modifiées par le voisinage de la triple liaison. Les valences complémentaires ont une activité beaucoup plus grande que dans les autres composés halogénés, alors que la valence normale ne donne aucune des réactions classiques, tant que la triple liaison acétylénique est intacte.*

Le premier point est particulièrement marqué pour les iodures, qui donnent des composés d'addition sur l'iode avec les amines (phénylacétylène iodé et aniline



avec l'alcool, avec le malonate d'éthyle (Nef).

Il est encore visible avec les bromures, surtout avec les bromures dérivés de carbures gras (Grignard et Perrichon), mais rien de semblable n'existe avec les chlorures. *Le chlore ne réagit jamais avant qu'il y ait eu addition sur la triple liaison.*

Ce fait est la cause de la *profonde différence de propriétés qui existe entre les divers dérivés halogénés issus d'un même carbure*, et qui est visible dans l'action de la potasse alcoolique : *tous les iodures,  $\text{R.C} \equiv \text{C.I}$ , donnent le carbure vrai,  $\text{R.C} \equiv \text{C.H}$ , alors que tous les chlorures*

$R.C \equiv C.Cl$  donnent l'acide saturé  $R.CH^2.CO.OH$ . Les bromures, qui sont intermédiaires entre les chlorures et les iodures, donnent un mélange de carbure et d'acide.

Il y a là un phénomène important, car on ne constate une telle différence entre les dérivés chlorés et iodés que très rarement.

Parmi les plus importantes modifications de propriétés chimiques des halogènes, il faut signaler :

1° *La substitution d'un halogène par un autre de poids atomique plus élevé (chlore par iode) est impossible avec les procédés ordinaires* ; l'iodure de sodium, en solution acétonique, est sans action sur les chlorures acétyléniques.

En revanche, MM. Grignard et Perrichon (44) ont signalé que le bichlorure de mercure,  $HgCl^2$ , remplaçait l'iode des iodures par du chlore : l'hydratation des dérivés iodés au moyen de ce réactif conduit en effet à des cétones chlorométhylées, au lieu des cétones iodées attendues.



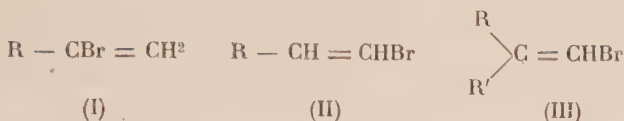
2° *L'halogène est directement remplaçable par un métal, ou par un hydrogène ayant des propriétés acides* (par le sodium, ou par le zinc). Il n'y a jamais duplication de la molécule dans cette réaction, contrairement à ce qui se produit avec les dérivés saturés,



(X étant un halogène).

La réaction est facile avec les dérivés chlorés de carbures gras, ce qui est tout à fait surprenant puisque nous avons vu par ailleurs que les acétyléniques  $\alpha$  halogénés retenaient solidement leur atome d'halogène.

Un phénomène identique a été signalé à propos des dérivés chloro- et bromoéthyléniques (I) et (II). Ces corps

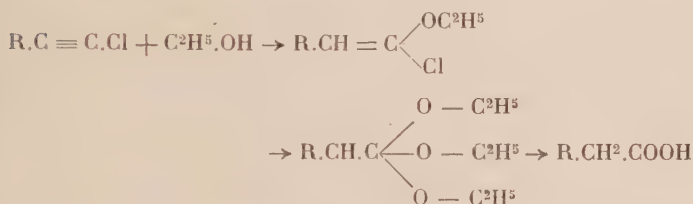


nécessitent une attaque énergique pour former des carbures acétyléniques, et ils réagissent à froid sur le sodium pulvérisé (45) *sans donner de doublement de la molécule* dans le sens d'une synthèse de Wurtz. Seuls les carbures (III) donnent des érythréniques (46).

3° Des réactifs aussi puissants que la potasse alcoolique ne peuvent arracher l'halogène (par une réaction normale) avant destruction de la triple liaison.

J'ai déjà insisté sur le fait que les iodures et les bromures donnent des réactions d'addition sur l'halogène, alors que les chlorures ne donnent rien de semblable.

Avec ceux-ci il y a addition sur la fonction acétylénique, puis réaction du chlore sur l'alcool potassé, formation d'un complexe instable, qui donne un éther-sel, et saponification de cet éther avec mise en liberté d'acide



4° Les hydrates métalliques, en milieu benzénique ou xylénique, ne provoquent pas de réaction. La potasse sèche est elle-même sans action à 150° : *la saponification directe est donc impossible* ;

5° Le malonate d'éthyle sodé donne le carbure acétylénique vrai avec les iodures et les bromures, par une réaction analogue à celle de la potasse alcoolique. Il donne facilement un produit d'addition avec le phénylacétylène chloré ; il réagit difficilement sur les dérivés chlorés gras, beaucoup plus

difficilement que sur l'éthylate de sodium (ou la potasse alcoolique).

L'influence de la triple liaison sur l'halogène est donc très grande : il y a là un exemple de solidarité fonctionnelle remarquable, qui possède de nombreuses analogies avec le cas des aldéhydes bromées, étudié récemment par M. Kirmann (47). Ici comme là, les propriétés de l'halogène sont fortement modifiées, alors que la seconde fonction (acétylénique dans un cas, aldéhyde dans l'autre) possède encore les réactions ordinaires.

L'exemple que nous venons d'étudier est *particulièrement* digne d'intérêt parce que le bouleversement des propriétés est dû, *uniquement*, au voisinage d'une liaison multiple : les seuls atomes qui interviennent dans le phénomène sont des atomes de carbone et un atome d'halogène, ce qui limite bien le phénomène, alors que la plupart des autres exemples connus font intervenir un troisième élément qui est souvent l'oxygène.

Cette influence de la triple liaison sur les propriétés de l'halogène se retrouve dans les dérivés halogénés du cyanogène  $\text{CNCl}$ ,  $\text{CNBr}$ ,  $\text{CNI}$  : là, encore, l'atome d'halogène a des propriétés particulières ; là encore, il y a une grosse différence entre les propriétés de l'iodure et celles du chlorure. Les analogies entre chlorure de cyanogène,  $\text{CNCl}$ , et chlorure de phénylacétylène  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \equiv \text{C}.\text{Cl}$ , ou entre iodures  $\text{CNI}$  et  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \equiv \text{C}.\text{I}$ , sont plus profondes qu'entre chlorure et iodure de cyanogène  $\text{CNCl}$  et  $\text{CNI}$  ou qu'entre chlorure et iodure de phénylacétylène,



Or les diverses propriétés des dérivés acétyléniques peuvent s'expliquer en tenant compte :

1° De l'exaltation d'activité des valences secondaires provoquée par le voisinage de la triple liaison ;

2° De la passivité de la valence normale provoquée aussi par la triple liaison.

Les mêmes phénomènes doivent se reproduire avec les dérivés du cyanogène et provoquer des effets analogues. On retrouve ainsi les propriétés classiques de ces halogénures sans faire appel à des phénomènes d'isomérisie qui ne peuvent s'appliquer aux dérivés acétyléniques  $\alpha$  halogénés, qui ont pourtant exactement les mêmes propriétés (1).

---

(1) Parlant de l'analogie qui existe entre les dérivés halogénés du cyanogène et du phénylacétylène, Nef la qualifie de tout à fait surprenante « Ganz auffallend ».

---

## CHAPITRE V

### ACTION DES CHLORURES D'ACIDE ARYLSULFONIQUES SUR LES MAGNÉSIENS NON ACÉTYLÉNIQUES

Les résultats que j'ai trouvés pour les magnésiens acétyléniques étaient en complet désaccord avec ceux qui avaient été publiés pour les magnésiens ordinaires.

Deux mémoires, dus à MM. Wedekind et Schenk (4), et à MM. Hepworth et Clapham (5) avaient été publiés sur cette question en 1921. Dans les deux cas les auteurs trouvaient des résultats comparables, et signalaient la formation d'une petite quantité de produits sulfurés : sulfoxyde,  $\text{Ar.SO.R}$ , sulfure,  $\text{Ar.S.R}$ , et sulfone,  $\text{Ar.SO}^2.\text{R}$ , les proportions relatives de ces divers corps dépendant des réactifs utilisés, mais la quantité totale retrouvée étant inférieure au  $1/10^e$  de la matière mise en œuvre, dans la plupart des cas.

En plus de ces résultats MM. Wedekind et Schenk, signalaient deux faits faciles à expliquer après mes observations relatives aux acétyléniques : d'abord la formation de sulfonate,  $\text{Ar.SO}^3.\text{MgX}$ , et de disulfoxyde,  $\text{Ar.SO.SO.Ar}$ , ensuite l'existence d'un dégagement gazeux lors de l'action du magnésien de l'iodure de méthyle,  $\text{CH}^3.\text{MgI}$ .

Par analogie avec les réactions que nous avons vues jusqu'ici, il était fort probable que le sulfonate trouvé provenait de l'oxydation du sulfinat qui avait pris naissance initialement, les auteurs ayant isolé l'acide sulfonique sous forme de sel de magnésium, par évaporation à l'air libre d'une solution aqueuse, et n'ayant pas pris de précautions pour éviter l'oxydation.

Quant au disulfoxyde il pouvait provenir de la décomposition de l'acide sulfinique au moment de l'entraînement à la vapeur d'eau. Enfin il était probable que le dégagement gazeux qui se produisait avec  $\text{CH}_3\text{MgI}$  était du chlorure de méthyle, et non pas de l'éthane comme l'avaient pensé les auteurs allemands.

De l'ensemble de ces travaux et des expériences faites avec les acétyléniques, j'étais amené à conclure que les produits sulfurés indiqués n'étaient que le résultat d'actions secondaires, et que la réaction principale provoquait la formation de sulfinate et de chlorure (comme avec les acétyléniques sodés) :  $\text{Ar.SO}^2.\text{Cl} + \text{R.MgX} = \text{Ar.SO}^2.\text{MgX} + \text{R.Cl}$  et qu'elle avait échappé aux deux groupes de chercheurs que j'ai cités.

Deux faits confirmaient cette façon de voir : d'abord un travail d'Oddo (49) sur la réaction entre le chlorure de sulfuryle et le magnésien du bromobenzène, ensuite une remarque de M. Blaise (50), dans une conférence à la Société Chimique à propos de l'action des organo-zinciques sur les sulfonylchlorures.

Oddo (49) a trouvé qu'il se formait de l'acide benzènesulfinique  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}^2.\text{H}$  (caractérisé par son point de fusion et sa transformation en acide sulfonique) par action de  $\text{SO}^2.\text{Cl}_2$  sur  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{MgBr}$ . Pour expliquer ce résultat, il a été conduit à admettre que la réaction se faisait en deux temps :

1° Formation de sulfonyl-chlorure :



2° Réaction du sulfonyl-chlorure formé sur le magnésien, et mise en liberté d'acide sulfinique ;



Malheureusement l'auteur n'a pas tenté une vérification directe de cette seconde réaction, et il semble bien que les chercheurs qui ont travaillé après lui (Hepworth et Clapham,

par exemple) n'aient pas attaché d'importance à sa façon de voir, puisqu'ils citent son mémoire et aboutissent à des conclusions tout à fait différentes, sans même relever cette divergence:

Les expériences de M. Blaise (50) étaient autrement probantes, puisqu'il a montré que dans l'action du chlorure de benzènesulfonyle sur le bromure de zinc-phényle, il y a formation de chlorobenzène et d'acide sulfinique.

Ces faits, venant s'ajouter aux résultats obtenus avec les acétyléniques, faisaient penser que tous les magnésiens se comportaient d'une manière analogue, mais que la réaction principale était masquée par des phénomènes secondaires, comme il arrive souvent avec des magnésiens aussi actifs que  $\text{CH}^3.\text{MgI}$  et  $\text{C}^2\text{H}^3.\text{MgBr}$ .

J'ai donc été amené à reprendre l'action des sulfonylchlorures sur ces deux magnésiens, et j'étais en possession des résultats que j'expose plus loin, quand j'ai eu connaissance d'un mémoire de MM. Gilmann et Fothergill (8) dans lequel ces auteurs reprenaient la même question. Leur conclusion est identique à la mienne : *La réaction principale équivaut à un double échange entre le chlore du sulfonyl-chlorure et le groupe MgBr des magnésiens, amenant la formation de sulfinat et de chlorure, comme nous l'avons vu pour les acétyléniques.*



Comme leurs expériences ont surtout porté sur les magnésiens aromatiques, et qu'ils n'ont étudié qu'un seul dérivé gras, le bromure de butyle magnésium, mon travail, qui a été effectué avec l'iodure de méthyle et le bromure d'éthyle (qu'avaient étudiés particulièrement Wedekind et Heptworth) n'est pas inutile et complète le leur.

ACTION DES CHLORURES DE BENZÈNE ET DE P. TOLUÈNE-SULFONYLE  
SUR LES MAGNÉSIENS DU BROMURE D'ÉTHYLE ET DE L'IODURE  
DE MÉTHYLE.

La réaction que je cherchais à mettre en évidence est la suivante :



Comme les réactions secondaires provenaient, sans aucun doute, de l'action du magnésien sur les produits de la réaction, j'ai toujours versé, lentement, le magnésien dans un excès de sulfonyl-chlorure en agitant vigoureusement, de manière à ne jamais avoir de magnésien libre dans le mélange en réaction.

La réaction est vive et chaque goutte qui tombe produit, au début tout au moins, le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau. L'éther s'échauffe peu à peu, puis se met à bouillir. On continue à verser le magnésien, goutte à goutte, en agitant et on constate la formation d'un précipité blanc grisâtre, comme dans le cas des magnésiens acétyléniques.

Comme les chlorures que j'attendais étaient gazeux à la température du laboratoire, le ballon à réaction était surmonté d'un puissant réfrigérant ascendant, communiquant avec un matras refroidi par un bon mélange de glace et de sel, ou par de la neige carbonique, suivant les cas. Enfin ce matras communiquait avec un gazomètre permettant de recueillir les gaz non condensés.

I. — RECHERCHE DU CHLORURE RCl

La première observation qui s'impose est que le volume de gaz recueilli est négligeable quand on verse le magnésien lentement, et cela aussi bien avec  $\text{CH}^3\text{MgI}$  qu'avec  $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ , et ensuite qu'un liquide se condense dans le récipient refroidi.

La séparation de ce liquide en ses deux constituants, éther et chlorure  $\text{CH}^3.\text{Cl}$  ou  $\text{C}^2\text{H}^5.\text{Cl}$ , n'a jamais pu être effectuée complètement. Avec le magnésien du bromure d'éthyle le liquide obtenu a été soumis à la distillation fractionnée. Le thermomètre étant dans le liquide, quelques bulles gazeuses se sont formées dès  $10^0$  et l'ébullition était vive à  $15^0$ . Puis la température est montée, sans palier, jusqu'à  $30^0$ . Cette distillation donne donc une indication importante : le liquide condensé contient un corps bouillant plus bas que l'éther : ce ne peut être du bromure d'éthyle en excès.

Plusieurs rectifications avec des colonnes puissantes ne m'ont permis que de partager le liquide en deux fractions, à peu près égales, une bouillant de  $15^0$  à  $20^0$ , l'autre de  $20^0$  à  $30^0$ . Ces deux fractions donnent une flamme verte au fil de cuivre, brûlent avec une flamme bordée de vert, et contiennent donc un halogène. Pour montrer que cet halogène est bien du chlore, j'ai fait passer une partie de la première fraction (1 g. 1) sur de la chaux portée au rouge et j'ai fait l'analyse du sel de calcium qui a pris naissance.

Pour cela je l'ai dosé de deux façons différentes :

1<sup>o</sup> Volumétriquement, au moyen de solutions N/10 d'azotate d'argent et de sulfocyanate d'ammonium, ce qui m'a donné le nombre d'atomes d'halogène ;

2<sup>o</sup> Pondéralement, avec un creuset de Gooch, ce qui, combiné à la mesure précédente, donne le poids atomique de l'halogène.

La première mesure a montré qu'il y avait 0,00916 d'atome d'halogène, auquel devrait correspondre un poids de 1 g. 314 de chlorure d'argent ou un poids de 1 g. 722 de bromure d'argent.

Or l'augmentation de poids du creuset de Gooch a été de 1 g. 309. L'halogène soumis à l'analyse était donc un chlorure et par conséquent il s'est bien dégagé du chlorure d'éthyle pendant la réaction.

J'ai vérifié les résultats de cette analyse par des essais

qualitatifs, tentés sur le sel d'argent recueilli. La recherche du brome par l'eau de chlore n'a jamais donné de résultats, alors qu'après réduction par l'hydrogène naissant (zinc et acide sulfurique) j'ai pu montrer la présence du chlore par transformation en hypochlorite et coloration de l'eau d'aniline.

*Dans le cas de l'iodure de méthyle*, le volume de gaz qui passe dans le gazomètre est inférieur à 1 litre en opérant sur  $1/2$  molécule à condition que l'addition de magnésien se fasse goutte à goutte, ce qui demande 2 heures environ. Le dégagement ne se produit que lorsque l'addition du magnésien est trop rapide et cesse dès que l'on opère plus lentement.

Le liquide recueilli dans le matras, refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone, est encore formé d'éther [ $C^2H^5 \cdot ^2O$  et de chlorure de méthyle : le réfrigérant ascendant n'arrête qu'une partie de l'éther, le reste étant condensé en même temps que le chlorure de méthyle.

Je n'ai pas essayé de distiller la petite quantité de liquide obtenu ; je me suis contenté de l'analyser par la méthode que j'ai indiquée.

Après décomposition sur la chaux portée au rouge, destruction par l'eau, on dissout le précipité par l'acide azotique. S'il y avait eu une petite quantité d'iode, il se serait produit à ce moment des vapeurs violettes caractéristiques : je n'en ai pas observé.

La solution azotique, filtrée pour la débarrasser du charbon qui s'est formé, a été additionnée d'un excès d'azotate d'argent N/10. Le précipité filtré sur Gooch pesait 0 g. 620. L'excès d'azotate d'argent dosé dans le filtrat, par une solution N/10 de sulfocyanate correspondait à 7  $cm^3$  8.

Le précipité contenait donc 0,00422 de molécule. Or 0,00422 mol. pèsent 0 g. 991 dans le cas de l'iodure d'argent et 0 g. 605 dans le cas du chlorure. Donc le liquide condensé dans le matras contenait du chlorure de méthyle.

## II. — RECHERCHE DU SULFONATE

La présence de chlorure établie, il convenait de montrer la formation de sulfonate. Pour cela, dès que tout le magnésien a été ajouté, j'ai décomposé le produit de la réaction par l'eau acidulée, comme avec les magnésiens acétyléniques, extrait à l'éther et lavé la solution étherée avec une solution de soude à 10 o/o.

La solution alcaline contient le sulfonate, que l'on précipite, après addition d'une petite quantité d'acide, par une solution concentrée de chlorure ferrique. L'abondant précipité de sulfonate ferrique qui se forme est filtré à la trompe, séché et pesé.

J'ai ainsi obtenu jusqu'à 53 o/o de la quantité d'acide benzènesulfonique avec le chlorure de benzènesulfonyl et l'iodure de méthyl-magnésium.

*Bilan de la réaction.* — Le bilan de la réaction ne peut être fait qu'approximativement, puisque le chlorure n'a pu être isolé à l'état pur. Cependant on peut avoir une idée de la quantité de chlorure qui est formé, d'après les résultats des analyses.

En effet dans le cas du chlorure d'éthyle, 1 g. 1 de matière a donné un précipité correspondant à 0 g. 588 de chlorure. Donc la quantité de chlorure est à peu près la moitié, en poids, du liquide recueilli dans le matras.

Ce résultat n'est qu'approximatif, puisque les analyses ont porté sur les portions les plus volatiles et par conséquent les plus riches. Les chiffres que je donne relativement au chlorure ne sont donc que de simples indications, donnant l'ordre de grandeur :

|                                      | Chlorure<br>de benzènesulfonyl |                     | Chlorure<br>de toluènesulfonyl |                     |
|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|
|                                      | Chlorure                       | Acide<br>sulfonique | Chlorure                       | Acide<br>sulfonique |
| CH <sup>3</sup> .MgI. /.             | 27 o/o                         | 53 o/o              |                                |                     |
| C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> .MgBr. | 33 o/o                         | 32 o/o              | 22 o/o                         | 37 o/o              |

On peut conclure de ces résultats que la réaction :



*se produit avec les magnésiens aliphatiques, comme avec les magnésiens acétyléniques, et même, vu la quantité d'acide sulfinique isolée dans certains cas, que c'est la réaction principale.*

Le phénomène est donc exactement le même qu'avec les acétyléniques sodés, et est bien représenté par un simple double échange entre le chlore et le groupement positif MgBr ou MgI.

Les schémas indiqués par Wedekind et Schenck (4) ou par Hepworth et Clapham (5) ne peuvent donc être conservés, puisque ces auteurs n'ont pas vu la réaction principale et n'ont identifié que des produits de réactions secondaires. Il faut, d'ailleurs, ajouter que je n'ai pas opéré dans les mêmes conditions qu'eux, puisqu'ils utilisaient un gros excès de magnésien (trois molécules pour une de sulfonyl-chlorure) et qu'ils favorisaient l'action de cet excès sur les produits de la réaction (I) par une ébullition prolongée.

Je me suis placé dans des conditions différentes : addition lente du magnésien dans le sulfonyl-chlorure pour éviter d'avoir du magnésien libre dans le mélange en réaction ; destruction immédiate aussitôt après l'addition de la dernière goutte du magnésien pour diminuer les réactions secondaires.

Il n'était donc pas sûr que je retrouverais les résultats des expérimentateurs précédents, relativement aux divers composés sulfurés qu'ils avaient signalés : sulfoxyde, sulfure, et sulfone.

*Recherche des composés sulfurés.* — La solution éthérée provenant du lavage à la soude du produit de la réaction est séchée sur le sulfate de soude et, après que l'éther a été chassé, soumise à l'entraînement à la vapeur d'eau.

L'opération est longue et on n'obtient qu'une petite quan-

tité de liquide huileux, jaune, d'odeur fort désagréable, plus lourd que l'eau. Après décantation, séchage sur quelques grains de sulfate de cuivre, j'ai soumis ce liquide à la distillation dans le vide. Au second tour j'ai vérifié l'existence de paliers, peu nets, aux températures indiquées par les auteurs :  $100^{\circ}$ - $104^{\circ}$  sous 14 mm. pour le sulfure de phényle et d'éthyle  $C^6H^5.S.C^2H^5$ ;  $145^{\circ}$ - $148^{\circ}$  sous 14 mm., pour le sulfoxyde  $C^6H^5.SO.C^2H^5$ ; et  $85^{\circ}$ - $90^{\circ}$  sous 16 mm. pour le sulfure de méthyle et de phényle  $C^6H^5.S.CH^3$  (Hepworth).

Enfin avec le chlorure de benzènesulfonyl le liquide ayant servi à l'entraînement à la vapeur contient une couche aqueuse acide, laissant déposer des cristaux par refroidissement. Ces cristaux fondent à  $59^{\circ}$ - $60^{\circ}$  après recristallisation dans l'alcool, et distillent à  $190^{\circ}$ - $192^{\circ}$  sous 15 mm. On les retrouve aussi bien avec le bromure d'éthyle magnésium, qu'avec l'iodure de méthyle magnésium, et on peut aussi les extraire, en petite quantité, du résidu de la distillation dans le vide des sulfures. Par conséquent on se trouve en présence d'un produit de décomposition pyrogénée provenant de la décomposition des sulfures  $C^6H^5.S.CH^3$  et  $C^6H^5.S.C^2H^5$ .

Les constantes du corps trouvé m'ayant fait penser au disulfure  $C^6H^5.S.S.C^6H^5$  (fusion  $60^{\circ}$ - $61^{\circ}$ , ébullition sous 15 mm. :  $192^{\circ}$  (51)), j'ai préparé une petite quantité de ce corps par la méthode de Wuyts (52); et j'ai vérifié que le mélange avec mes cristaux ne montrait pas d'abaissement du point de fusion : Le corps isolé est donc bien le disulfure  $C^6H^5.S.S.C^6H^5$ .

#### CONCLUSION

Ces expériences montrent que les *sulfonyl-chlorures réagissent sur les magnésiens comme sur les acétyléniques sodés, en donnant des sulfonates et des chlorures.*



A cette réaction principale s'en superposent d'autres qui donnent naissance à des sulfoxydes et à des sulfures, mais *je n'ai jamais trouvé de sulfones*.

Pour expliquer la présence de ces composés sulfurés, sulfoxyde et sulfure, Wédekind et Schenck, comme Hepworth et Clapham, avaient été amenés à imaginer qu'il y avait addition de deux molécules de magnésiens sur une de sulfonyl-chlorure, avec formation d'un complexe où le soufre était hexavalent. Cette hypothèse, qui permettait d'expliquer la formation des divers composés sulfurés, mais qui laissait prévoir bien d'autres corps que l'on n'avait pas pu mettre en évidence, n'est plus admissible, puisqu'elle n'explique pas la formation de sulfinates et de chlorure.

Il fallait donc chercher ailleurs l'origine des sulfures et des sulfoxydes trouvés aussi bien dans les expériences précédentes que dans les miennes.

L'hypothèse qui se présentait d'abord à l'esprit est qu'il se formait une sulfone d'après le schéma :

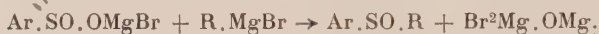


puis que cette sulfone était réduite par le magnésien en sulfoxyde puis en sulfure :



Mais l'expérience directe tentée par divers auteurs (53) a abouti à des résultats négatifs : Plusieurs tentatives, faites avec diverses sulfones, dans le toluène bouillant, et avec un gros excès de  $\text{CH}^3\text{MgI}$  (quatre molécules de magnésien pour un de sulfone) ont permis de retrouver plus des 4/5 de la sulfone mise en œuvre, sans que l'on puisse isoler le sulfure correspondant, même après 18 heures de chauffe. Il est donc tout à fait improbable que cette réaction se produise dans les conditions où l'expérience est faite avec les sulfonyl-chlorures et nous devons chercher ailleurs l'origine des sulfures et des sulfoxydes.

J'ai pensé que le sulfinate  $\text{Ar.SO.O}^-\text{Mg}^+\text{Br}$  qui prend naissance dans la réaction primitive pouvait être attaqué par le magnésien et conduire au sulfoxyde :



Le sulfoxyde, à son tour, peut être réduit (avec plus ou moins de facilité suivant le magnésien) et conduire au sulfure comme cela a déjà été montré.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai préparé de l'acide benzènesulfonique par la méthode de Gattermann (29) : diazotation de l'aniline, saturation par l'anhydride sulfureux, et décomposition par le cuivre précipité. L'acide, purifié par cristallisation dans l'eau fraîchement bouillie, séché dans le vide sulfurique, a été utilisé en solution dans l'éther anhydre <sup>(1)</sup>.

La réaction devant être favorisée par un excès de magnésien, j'ai fait tomber 0,1 molécule (14 g.) d'acide dans 0,2 molécule de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , privé de magnésium par décantation.

La réaction est vive : chaque goutte qui tombe produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau ; il se dégage un gaz, en même temps qu'il se forme un précipité blanc pulvérulent, qui s'agglomère peu à peu. A la fin le contenu du ballon a le même aspect que dans l'action des magnésiens sur les sulfonyl-chlorures : les parois sont recouvertes d'un enduit blanchâtre, et à l'intérieur on trouve une couche étherée à peine colorée, surmontant un résidu solide blanc, adhérent au ballon.

Pour achever la réaction, j'ai chauffé trois heures au bain-marie, puis j'ai détruit par l'eau suivant la technique habituelle, extrait à l'éther, lavé à la soude, à l'eau, puis séché sur le chlorure de calcium.

---

(1) La réaction de l'iodure de méthyle magnésium sur l'acide benzène sulfonique avait déjà été étudiée par Zerewitinof [*B*, 41, 2233], mais seulement pour déterminer l'hydrogène mobile de cet acide.

La solution alcaline m'a permis d'isoler 8 g. 5 de sulfinate ferrique, ce qui correspond à 7 g. d'acide, et l'entraînement à la vapeur d'eau de la solution étherée m'a donné 5 g. d'un liquide huileux, jaune, plus lourd que l'eau, d'odeur tenace et désagréable.

Les rectifications, conduites comme dans le cas précédent, ont donné une petite fraction de liquide passant à 100°-103° sous 14 mm.; c'est du sulfure  $C^6H^5.S.C^2H^5$ , et 3 g. passant à 145°-148° sous 14 mm., température d'ébullition du sulfoxyde.

Pour vérifier l'identité de ce corps, je l'ai transformé en sulfone par oxydation permanganique. La phényléthylsulfone  $C^6H^5.SO^2.C^2H^5$ , correspondante a été identifiée par son point de fusion (55) : 41°.

Donc le passage direct de l'acide sulfinique au sulfoxyde est possible, dans des conditions qui se rapprochent des conditions de l'expérience avec les sulfonyl-chlorures.

La réaction sur les magnésiens non acétyléniques s'explique donc par l'ensemble des réactions suivantes :

### 1° *Magnésiens aliphatiques.*

La réaction primitive est un double échange entre le chlore du sulfonyl-chlorure et le groupement positif MgBr ou MgI des magnésiens, réaction analogue à celle que nous avons vue avec les acétyléniques chlorés :



puis le sulfinate qui s'est formé réagit sur le magnésien en excès avec formation de sulfoxyde :



et enfin le sulfoxyde réagit sur le magnésien, en donnant un sulfure :



### 2<sup>o</sup> *Magnésiens aromatiques.*

A la réaction primitive de double échange s'en superpose une seconde qui provoque la formation de sulfone :



Cette sulfone, qui n'est pas attaquée par les magnésiens dans les conditions où l'on opère, reste inaltérée, alors que le sulfinat qui prend naissance est réduit en sulfoxyde, et à la longue en sulfure, comme dans le cas des magnésiens aliphatiques.

Cet ensemble de réactions explique pourquoi on isole une quantité importante d'acide sulfinique et une faible quantité de sulfure et sulfoxyde, quand on opère avec une molécule de magnésien pour une molécule de sulfonyl-chlorure, et au contraire une quantité assez importante de sulfoxyde et de sulfure, quand on prend un gros excès de magnésien et que l'on prolonge la réaction, comme le faisaient Wedekind et Schenck et aussi Hepworth et Clapham.

Enfin la formation de sulfone avec les magnésiens, qui résulte des travaux de M. Gilmann, est à rapprocher des résultats signalés par cet auteur par les sulfonates (56) : alors que les magnésiens gras donnent des carbures :



les magnésiens aromatiques donnent des sulfones :



Il y a donc à ce point de vue une différence importante entre les magnésiens gras et les magnésiens aromatiques.

---

## CHAPITRE VI

### ACTION DE DIVERS COMPOSÉS HALOGÉNÉS SUR LES DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES SODÉS

#### § I. — EXTENSION DE LA RÉACTION AUX BROMURES ET IODURES D'ACIDES SULFONIQUES $\text{ArSO}^2\text{Br}$ et $\text{ArSO}^2\text{I}$

Il était intéressant de rechercher si le même type de réaction : remplacement d'un métal par un halogène, avait encore lieu quand on remplaçait le chlore des sulfonyl-chlorures par le brome ou par l'iode.

L'expérience a montré qu'il en était bien ainsi, les rendements en acétylénique halogéné étant toutefois inférieurs à ceux que l'on obtient dans le cas des chlorures.

La réaction sur les acétyléniques sodés se fait comme dans le cas des sulfonyl-chlorures, en versant peu à peu une solution étherée du bromure ou de l'iodure d'acide sur le dérivé métallique, en suspension dans l'éther. Il y a encore échauffement de la masse, ébullition de l'éther et coloration. Une agitation énergique, provoquant une répartition régulière du sulfonyl-halogénure, régularise la marche de la réaction. On termine en chauffant 3 ou 4 heures au bain-marie, et ensuite on traite comme dans le cas des dérivés acétyléniques chlorés.

Je n'ai tenté la réaction qu'avec le phénylacétylène sodé, dont les dérivés bromé et iodé sont bien connus, et faciles à hydrater, ce qui simplifiait l'identification.

1° *Bromure de phénylacétylène*  $C^6H^5.C \equiv C.Br$ .

J'ai préparé le bromure de p.toluènesulfonyle qui m'a servi dans cette manipulation par la méthode d'Otto : action du brome sur une solution basique de sulfinat de sodium (57)

Ce sulfinat peut être obtenu par réduction de sulfonyl-chlorure correspondant, au moyen de la poudre de zinc en présence d'eau à 60°-70° (58), mais je l'ai presque toujours eu comme résidu de la préparation des acétyléniques chlorés.

Le précipité de sulfinat ferrique, qui me permet d'isoler l'acide sulfinique, est traité par une solution de soude trois fois normale, qui donne du sulfinat de sodium et de l'hydrate ferrique. Ce dernier est séparé par essorage et la solution aqueuse est concentrée par évaporation dans le vide. Par refroidissement le sulfinat précipite sous la forme de cristaux efflorescents  $CH^3.C^6H^4.SO^2Na, 2H^2O$ .

30 g. de ces cristaux sont dissous dans un litre d'eau, on ajoute 200 cm<sup>3</sup> d'une solution de soude 3*n*, et on y fait tomber, goutte à goutte, 15 g. de brome, en agitant. La décoloration, rapide au début, est plus lente à la fin. Le précipité de sulfobromure est filtré à la trompe, séché sur assiette poreuse, et conservé dans le vide sulfurique. Fusion : 94° (Otto, von Gruber indiquent 96°. A., 142, 98).

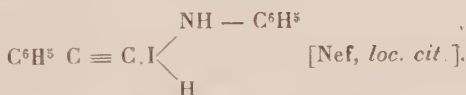
19 g. de bromure de p.toluènesulfonyle, en solution étherée sont versés peu à peu dans 10 g. de phénylacétylène, sodés par un excès d'amidure. Après traitement comme dans le cas des dérivés chlorés, j'ai obtenu 7 g. de phénylacétylène bromé  $C^6H^5.C \equiv C.Br$ , passant à 94° sous 14 mm. et caractérisé par sa transformation en bromacétophénone,  $C^6H^5.CO.CH^2Br$ , au moyen de l'acide sulfurique concentré (Eb. : 143°-146° sous 17 mm. Fusion : 51°).

L'acide sulfinique qui s'est formé a été mis en évidence par le précipité rouge orangé de sulfinat ferrique, qu'il donne avec  $Cl^3Fe$ .

2° Iodure de phénylacétylène,  $C^6H^5.C \equiv C.I.$

L'iodure de p.toluènesulfonyl a été préparé par la méthode de Otto-Troeger (59), mise au point récemment par Withmore (58) : 30 g. de cristaux de p.toluènesulfinate de sodium sont dissous dans un litre d'eau bouillie et traités peu à peu par un excès d'iode, soit 25 g., en solution dans l'alcool. Le précipité jaune qui se forme est filtré à la trompe, lavé à l'eau, séché sur assiette poreuse et conservé dans le vide sulfurique. Fusion :  $82^{\circ}$ - $83^{\circ}$ .

10 g. de phénylacétylène ont été sodés par 2 g. 5 de sodium, dans l'éther anhydre, puis traités par 25 g. de sulfonyl-iodure. J'ai obtenu 8 g. de phénylacétylène iodé,  $C^6H^5.C \equiv C.I.$ , d'odeur anisée, passant à  $119^{\circ}$  sous 20 mm., et donnant par mélange avec une quantité équimoléculaire d'aniline, une combinaison fusible à  $44^{\circ}$ .



L'hydratation par l'acide sulfurique se fait facilement et donne de l'iodacétophénone,  $C^6H^5.CO.CH_2I$  passant à  $158^{\circ}$ - $160^{\circ}$  sous 15 mm., et se solidifiant dans un mélange réfrigérant (F. :  $28^{\circ}$ - $30^{\circ}$ ).

J'ai encore trouvé de l'acide sulfinique au moyen du précipité rouge orangé que donne le chlorure ferrique, en solution concentrée.

Donc iodure, bromure et chlorure d'acide sulfinique présentent tous la même propriété, particulièrement curieuse, de pouvoir céder leur halogène pour s'emparer du sodium d'un acétylénique sodé. Cette propriété est d'un intérêt pratique important pour les sulfonyl-chlorures, puisque la facilité de leur préparation permet de les utiliser pour obtenir les acétyléniques  $\alpha$  chlorés. Au contraire les difficultés que l'on rencontre dans la préparation des sulfonyl-bro-

mures et des sulfonyl-iodures retirent tout intérêt pratique à la réaction, puisque l'on peut obtenir les bromures et les iodures acétyléniques, avec beaucoup plus de facilité par d'autres méthodes (voir p. 10).

## § 2. — EXTENSION DE LA RÉACTION A D'AUTRES CHLORURES D'ACIDE

On pouvait se demander si d'autres corps ne permettraient pas de préparer les chlorures  $\alpha$  acétyléniques plus facilement que les sulfonyl-chlorures. En se laissant guider par l'analogie : dérivés acétyléniques sodés-magnésiens, on pouvait espérer que les corps permettant de remplacer le groupement  $MgX$  des magnésiens par du chlore remplaceraient le sodium des dérivés sodés par du chlore.

Or les corps jouissant de la première propriété sont exceptionnellement rares, et, on n'en comptait que deux jusqu'à ces dernières années, dont un n'était pas bien défini au point de vue chimique : ce sont l'hypobromite d'éthyle,  $ClOC^2H^5$ , étudié par MM. Durand et Naves (60), et le chlorure d'azotyle,  $NO^2Cl$ , signalé par M. Zuskine (61).

Le premier de ces corps rentre dans la catégorie des hypobromites, dont M. Strauss (26) a étudié l'action sur les acétyléniques. Quand au second, son existence, en tant que composé défini, est fort discutée. Sans rien préjuger à ce point de vue, on pouvait penser que le produit préparé suivant les indications de M. Zuskine, réagirait sur les acétyléniques sodés de la même manière que sur les magnésiens.

L'expérience a montré qu'il n'en était rien. Avec l'octyne sodé il n'y a pas trace de formation de chlorure acétylénique, mais polymérisation, avec production d'un corps passant à  $180^0$ - $210^0$  sous 4 mm., dont les constantes peuvent s'accorder avec un trimère. Malheureusement le produit distille mal, et comme il ne se forme qu'en petite quantité, il n'a

pas été possible de le purifier, et je n'en ai pas poursuivi l'étude.

Devant cet échec, j'ai abandonné cette réaction et j'ai tenté des essais infructueux dans diverses directions (en particulier avec  $\text{Cl}^3\text{P}$  et  $\text{POCl}^3$ ), jusqu'au moment où mon attention a été attirée par une remarque que Moureu (62) a faite dans son travail sur les cétones acétyléniques; ces cétones, obtenues par l'action d'un chlorure d'acide carboxylé, tel que  $\text{CH}^3.\text{COCl}$  ou  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{COCl}$ , sur un carbure acétylénique sodé, contiennent toujours du chlore, malgré le soin apporté aux rectifications.

C'est ainsi que la cétone  $\text{C}^5\text{H}^{11}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CO}.\text{CH}^3$  en contient 0,6 0/0 et que la cétone obtenue avec le chlorure de benzoyle  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{COCl}$  et l'heptyne sodé,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{C}^5\text{H}^{11}$ , en contient 2,5 0/0.

MM. Moureu et Delange se sont contentés de signaler la présence de cette impureté, sans indiquer d'où elle pouvait provenir. Dans certains cas, on pouvait expliquer la présence de chlore par l'existence d'une petite quantité de chlorure d'acide ayant échappé à l'action du dérivé sodé et aux lavages alcalins. M. André (63), qui a modifié la méthode de M. Moureu en remplaçant les chlorures par les bromures d'acide, semble s'être arrêté à cette idée quand il écrit à propos du benzoylphénylacétylène : « Les liqueurs étherées sont agitées avec de la soude diluée, aussi longtemps et autant de fois qu'il est nécessaire pour décomposer le bromure de benzoyle qui n'a pas réagi... Cette précaution est indispensable, si l'on veut avoir un produit exempt de brome et d'acide benzoïque ». Il ajoute plus loin : « Les chlorures et les bromures d'acide gras sont moins stables vis-à-vis de l'eau et des alcalis que le bromure de benzoyle; le traitement à la soude pratiqué à la fin de l'opération est remplacé par un simple lavage au bicarbonate de potasse ».

Il semble donc que l'impureté signalée par MM. Moureu et Delange soit du chlorure d'acide. Or, si une telle explica-

tion est plausible dans le cas du chlorure de benzoyle, elle est moins facile à accepter avec le chlorure d'acétyle : la décomposition de ce corps par l'eau alcaline est facile, et son point d'ébullition est si nettement inférieur à celui des cétones obtenues que l'on ne comprend pas qu'une pareille impureté résiste à une seule rectification.

J'ai pensé que cette impureté pouvait être un acétylénique  $\alpha$  chloré (ou  $\alpha$  bromé), formé dans une réaction analogue à celle que nous avons vue avec les sulfonylchlorures, dont la température d'ébullition est comprise entre les températures d'ébullition des carbures vrais et des cétones formées dans la méthode de Moureu.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai fait deux expériences, l'une avec l'octyne et le chlorure de benzoyle, l'autre avec l'heptyne et le chlorure d'acétyle. Dans les deux cas, j'ai pu mettre en évidence une petite quantité d'acétylénique chloré, identifié par son point d'ébullition et ses constantes physiques.

Afin de ne pas être gêné par les chlorures d'acides utilisés, j'ai modifié légèrement la méthode de Moureu. D'abord l'acétylénique est sodé dans l'éther anhydre par un léger défaut d'amidure, et l'ammoniac qui se forme est chassé aussi complètement que possible du ballon à réaction en distillant 100 à 150 cm<sup>3</sup> d'éther à la fin de la sodation. Ensuite, on verse peu à peu le chlorure d'acide en solution étherée, dans le dérivé sodé, en agitant vigoureusement. Il se produit une réaction avec échauffement et brunissement de la masse, comme avec les sulfonylchlorures. On termine la réaction en chauffant une heure au bain-marie, tout en maintenant l'agitation, et on laisse reposer une nuit.

Le matin le contenu du ballon est séparé en deux couches, l'inférieure presque noire, pâteuse, la supérieure, à peine colorée, liquide. Après destruction par l'eau glacée, extraction à l'éther, lavage à la soude, séchage sur le chlorure de calcium, et distillation de l'éther, j'ai soumis le résidu à

l'entraînement à la vapeur d'eau. Cette méthode éliminait complètement le chlorure d'acide pouvant rester dans la solution, qui n'était certainement pas entraîné par la vapeur.

Le distillat de l'entraînement se sépare en deux couches, que l'on sépare par décantation. La couche supérieure, séchée sur quelques grains de sulfate de cuivre, est fractionnée avec une bonne colonne Crismer. On trouve d'abord une quantité assez importante de carbure vrai (10 à 20 o/o du carbure utilisé), puis la température monte jusqu'au point d'ébullition du chlorure, et il reste un résidu peu important dans le ballon.

Après deux rectifications, le palier correspondant au chlorure est devenu assez net, mais la quantité de matière est faible.

1° *Manipulation*. — 0,3 mol. (29 g.) d'heptyne et 25 g. de chlorure d'acétyle fraîchement distillé, m'ont donné 2 g. 5 de dérivé chloré à côté de 5 g. de carbure non attaqué.

Eb. : 139°-142° :  $D_{20}$  : 0,914 au lieu de  $D_{18}$  : 0,920.

$n_{20}^D$  : 1,438 au lieu de  $n_{18}^D$  : 1,441.

Dosage de chlore. Matière : 0 g. 268. Poids ClAg : 0 g. 277.

Cl o/o : théorie pour  $C^2H^{11}Cl$  : 27,2 ; tr. : 25,7.

Les constantes sont faibles, ainsi que le pourcentage de chlore, ce qui montre que la séparation du carbure vrai n'a pas été parfaite.

2° *Manipulation*. — 0,3 mol. d'octyne (33 g.) et 42 g. de chlorure de benzoyle fraîchement distillé, ont donné 4 g. de dérivé chloré à côté de 4 g. de carbure non attaqué.

Eb. : 159°-163° :  $D_{20}$  : 0,909 au lieu de 0,912.

$n_{20}^D$  : 1,442 au lieu de 1,445.

Il n'est donc pas douteux que les chlorures d'acide carboxylé donnent une réaction analogue à celle observée avec les sulfonylchlorures :



il y a formation de chlorure  $\alpha$  acétylénique et de résines aldéhydiques.

Mais ici, contrairement à ce qui se produit avec les sulfonyl-chlorures, cette réaction n'a qu'une importance secondaire, le produit principal étant une cétone, formée avec élimination de  $\text{ClNa}$  :



Au point de vue théorique la conclusion de ces expériences n'en est pas moins importante, puisqu'elles montrent : 1<sup>o</sup> *que les chlorures d'acides organiques peuvent réagir de deux façons différentes* ; 2<sup>o</sup> *que les sulfohalogénures ne sont pas les seuls à céder leur halogène contre un métal.*

Ce mode d'action, que l'on considérerait jusque-là comme exceptionnel, ne peut plus être regardé comme tel, et nous allons en voir de nombreux exemples.

---

## CHAPITRE VII

### LE DOUBLE ÉCHANGE : HALOGÈNE-MÉTAL [OU GROUPEMENT POSITIF] EST UNE PROPRIÉTÉ PARTICULIÈRE DE CERTAINES MOLÉCULES HALOGÉNÉES

Les divers exemples que je viens de citer montrent que l'hydrogène acide des acétyléniques peut être facilement remplacé par un halogène, à condition d'utiliser un réactif convenable. Cette réaction n'est pas spécifique des actyléniques, puisque nous avons vu que tous les magnésiens se comportaient de la même manière ; par conséquent la question se posait de savoir si le même type de substitution se trouvait réalisé avec d'autres corps contenant un hydrogène facilement mobile, ou avec les dérivés métalliques correspondants.

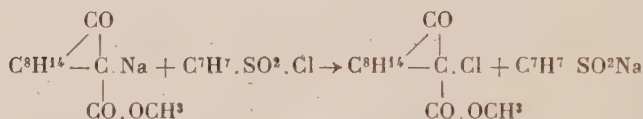
La réponse est positive : *les sulfonyl-chlorures peuvent remplacer un élément ou un groupe d'éléments positif par du chlore, et cette propriété appartient, non seulement aux sulfonyl-chlorures, mais encore à toute une classe de corps présentant avec eux la particularité d'être des composés halogénés  $R - X$ , dont l'hydrate  $R - OH$ , et l'hydrure  $R - H$  sont connus, l'hydrogène,  $H$ , de cet hydrure ayant des propriétés acides.*

Je vais d'abord citer quelques exemples pour montrer la généralité de la réaction dans le cas des sulfonyl-chlorures, puis je montrerai que d'autres corps se comportent de la même façon.

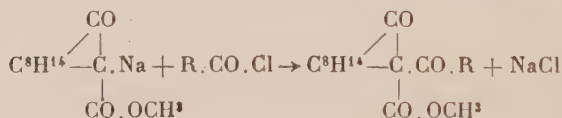
## 1° CAS DES SULFONYL-CHLORURES

a) Les hydrogènes activés par le voisinage de groupes cétoniques, CO, ou acide COOH, peuvent être remplacés par du chlore.

Par exemple le *dérivé sodé de l'éther méthylique de l'acide camphorique* (64) donne avec le chlorure de p.toluènesulfonyle le dérivé chloré correspondant et de l'acide sulfonique, sans que l'on puisse mettre en évidence la formation de sulfone que l'on pourrait attendre, par analogie avec l'action des chlorures R.CO.Cl qui donnent des cétones. On a la réaction :



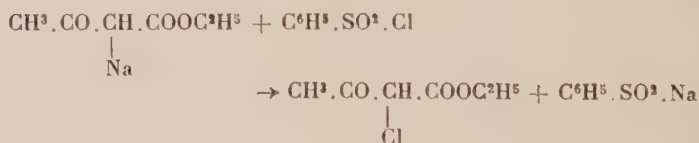
Alors que les chlorures d'acides organiques donnent :



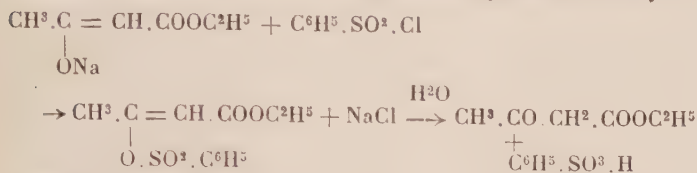
L'acétylacétate d'éthyle donne une réaction du même genre, mais dont l'étude est plus compliquée, car les divers corps qui se forment réagissent les uns sur les autres en donnant de nombreux dérivés.

Meyer et Findeisen (65) ont montré qu'il y avait deux réactions ayant toutes deux la même importance :

1° Substitution du chlore au sodium, avec formation de dérivé chloré et de sulfinate, comme nous l'avons vu jusqu'ici :



2° Réaction du chlorure d'acide sur la forme énolique avec formation d'un éther sulfonique instable, se décomposant en présence d'eau en acide sulfonique et acétylacétate d'éthyle :



Köhler et Mac Donald (66) qui étudièrent aussi cette réaction ont trouvé des résultats analogues, quoique compliqués par des réactions secondaires, et leur travail sur l'*éther malonique sodé* montre que le même phénomène s'y produit encore.

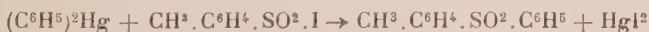
b) A ces exemples remarquables, il faut en joindre un autre tout à fait différent : celui des dérivés métalliques comme le *zinc-éthyle* (67).

La réaction donne du sulfinate de zinc et du chlorure d'éthyle. Kalle, qui a trouvé cette réaction inattendue, signale qu'il n'a pas pu mettre en évidence la sulfone qu'il cherchait, même à l'état de traces.



Les autres dérivés métalliques qui ont été étudiés donnent des réactions plus complexes : par exemple le diphénylmercure  $(C^6H^5)_2Hg$ , donne avec l'iodure de p.toluènesulfonyl, la sulfone  $C^6H^5 \cdot SO_2 \cdot C^6H^4 \cdot CH_3$ , de l'iodure de mercure  $HgI_2$ , et un peu d'iodobenzène  $C^6H^5 \cdot I$  (68).

Il y a donc eu, simultanément, deux réactions :



et :



la première de ces réactions étant la plus importante.

Ce dernier exemple ne rentre pas dans le type de réactions que je signale avec la même netteté que les précédents ; mais

il ne faut pas oublier que le radical phényle,  $C^6H^5$ , nous a déjà donné des exemples de sa tendance à former des sulfones [voir page 66].

En récapitulant, on trouve que les sulfonyl-chlorures cèdent leur chlore contre un métal, en donnant une réaction que schématise la formule suivante :

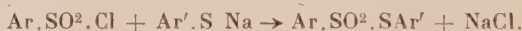


avec :

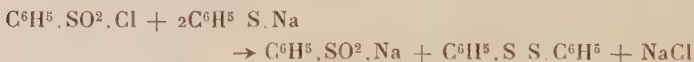
- 1<sup>o</sup> Les dérivés métalliques : zinc-éthyle ;
- 2<sup>o</sup> les organo-zinciques ;
- 3<sup>o</sup> les organo-magnésiens ;
- 4<sup>o</sup> les corps ayant un hydrogène acide par suite du voisinage de deux groupements CO ou COOH ;
- 5<sup>o</sup> les acétyléniques.

A cet ensemble il faut ajouter une autre série de réactions dont l'explication est moins sûre : l'action des sulfonyl-chlorures sur les thiophénols.

Blomstrand (69) avait cru faire la synthèse des éthers thio-sulfoniques d'après la réaction :



Or Schiller et Otto (70), puis Otto (71), reprenant ces expériences avec les thiophénolates de sodium et de plomb ont montré que ce résultat était inexact, et qu'il y avait formation de disulfure et d'acide sulfonique :



Pour expliquer ce résultat on a admis longtemps qu'il se formait des éthers thiosulfoniques, suivant la réaction de Blomstrand, puis que ces éthers étaient réduits par un excès de thiophénol :



Pauly et Otto (72) ont vérifié que cette dernière réaction était possible, mais ils ont opéré en milieu acide, alors que la réaction de Blomstrand se fait en milieu alcalin.

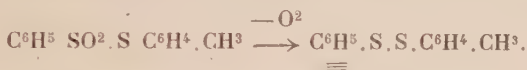
Ce résultat laissait donc un doute sur la valeur de l'explication. De plus quand on fait réagir un thiophénol et un sulfonyl-chlorure de radicaux carbonés différents on obtient, non pas un sulfure dissymétrique comme on pourrait s'y attendre d'après le schéma d'une simple réduction, mais un sulfure symétrique :

C'est ainsi que Tröger et Meine (73) ont obtenu du sulfure de  $\beta\beta$  dinaphtyle  par action du

$\beta$  thionaphtol sur le chlorure de m. dibenzènesulfonyle et qu'Otto (71) a trouvé du disulfure de di p.crésol et du benzènesulfinate de sodium par action du chlorure de benzènesulfonyle et du thio.p.crésol.



Il fallait donc admettre que la réaction de passage de l'éther thiosulfonique au disulfure était plus compliquée qu'une simple réduction, qui aurait donné :



MM. Gibson, Miller et Smiles (74) ont montré qu'il pouvait bien se former des éthers thiosulfoniques dans la réaction de Blomstrand lorsqu'on opère avec un gros excès de sulfonyl-chlorure (1) et à chaud pour éviter la présence de thiophénol libre. Mais, malgré toutes les précautions qui avaient été prises, les rendements en éther ont été assez faibles : 30 o/o, 25 o/o, 7 o/o, alors que les rendements en disulfure sont de beaucoup supérieurs.

De l'ensemble de ces données, il résulte que la formation de thiosulfonate est possible, mais que l'on ne peut attribuer

(1) Ces auteurs employaient jusqu'à 8 molécules de sulfochlorure pour 1 de thiophénol, le rendement étant compté à partir de ce dernier réactif.

à la formation de ce corps tout le disulfure que l'on obtient.

Par analogie avec les réactions que nous avons déjà vues au début de ce chapitre, on peut admettre que la réaction primitive est équivalente à une permutation de l'hydrogène acide et du chlore avec formation de benzène-thio-chlorure,  $C^6H^5.S.Cl$ .



Ce chlorure est relativement stable en milieu anhydre, acide ou neutre, mais il est instable en milieu aqueux et alcalin (75). Il réagit très rapidement sur les thiophénols sodés en donnant des disulfures

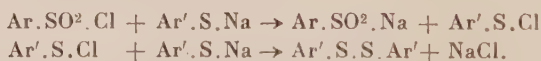


et il réagit aussi sur les sulfinates en donnant des thiophénolates :



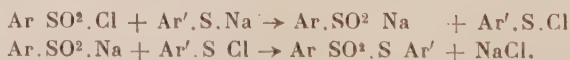
L'explication des diverses observations serait donc la suivante :

Quand on opère en milieu basique en versant le sulfonyl-chlorure dans le thiophénol sodé, il se produit les deux réactions successives :



On explique ainsi simplement la formation de sulfure symétrique.

Quand on opère en milieu anhydre, en versant le thiophénol dans un gros excès de sulfonyl-chlorure, on obtient au contraire les réactions :



Cette façon d'envisager la réaction rend compte de tous les faits observés, et elle rentre dans un type que nous avons vu être fréquent avec les sulfonyl-chlorures. Pour l'étayer défi-

nitivement, il faudrait montrer la formation de thiophénol chloré en milieu anhydre ; des expériences sont en cours pour essayer d'isoler ce corps.

2<sup>o</sup> CAS DES COMPOSÉS HALOGÉNÉS,  
AUTRES QUE LES SULFONYL-CHLORURES

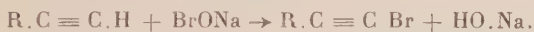
Devant la généralité des réactions où les sulfonyl chlorures échangent leur chlore contre un groupement positif, je me suis demandé si d'autres corps ne se comporteraient pas de même, et j'ai trouvé quelques cas semblables.

A) les HYPOCHLORITES, HYPOBROMITES, HYPOIODITES peuvent céder leur halogène pour un métal ou un hydrogène positif.

Par exemple avec les *magnésiens*, l'hypochlorite d'éthyle donne des dérivés chlorés (60) :



Avec les *acétyléniques vrais*, l'hypobromite de soude donne des bromures acétyléniques (26) :



Avec l'*indène*, on a des dérivés bromés, avec le cyclopentadiène on obtient de même jusqu'à un pentabromure (26).

Avec les *acides sulfiniques*, on a des sulfohalogénures, et c'est la seule méthode connue pour préparer les sulfonyl-bromures et les sulfonyl-iodures (76).

Des hydrogènes moins mobiles que les précédents, peuvent même être remplacés par un halogène : ainsi l'*hydrogène en para de l'acide benzoïque* (77) est remplacé par du chlore au moyen d'un hypochlorite ; alors que l'*acide méthyl-2-butyrique* (78),



Avec les dérivés azotés présentant un hydrogène mobile lié à l'azote (*amides* (79), *amino-aldéhydes* (80), *amino-*

*cétones* (81), *sulfamides* (82), on remplace cet hydrogène par le chlorure ou le brome avec la plus grande facilité.

B) Les *HALOGÉNURES DE CYANOGENÈ*, CNBr et CNI principalement, se comportent encore de la même façon.

Le chlorure CNCl ne cède son halogène contre un métal ou un groupement positif qu'exceptionnellement, par exemple avec les magnésiens de la série cyclanique (83) mais la réaction est classique pour le bromure et l'iodure.

Avec le *zinc-éthyle* et l'iodure de cyanogène, on a du cyanure de zinc et de l'iodure d'éthyle (84) :



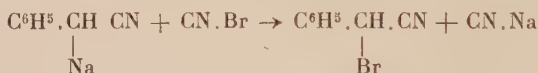
Avec les *magnésiens*, la réaction de substitution du groupement MgX par le brome ou l'iode est bien connue (85).



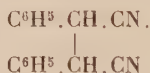
Avec les *acétyléniques*, on a des dérivés halogénés (26) :



Enfin le *dérivé sodé du nitrile phénylacétique* donne le dérivé bromé correspondant (86) :



et le produit de réaction du dérivé bromé sur le dérivé sodé :



D'autres corps peuvent donner des réactions semblables, mais ils ont été moins étudiés. J'ai déjà cité les résultats de Zuskind (61), avec NO<sup>2</sup>Br et NO<sup>2</sup>Cl ; tout dernièrement MM. Grignard et Savard (87) ont indiqué que la triphényldichlorophosphine (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sup>3</sup>.P.Cl<sup>2</sup> se comportait de la même façon avec les magnésiens.



En nous bornant aux cas bien étudiés, nous voyons que le passage direct d'un dérivé métallique à un dérivé halogéné est possible.

I. Pour les dérivés métalliques, tels que le zinc-éthyle (avec les sulfonyl-chlorures et l'iodure de cyanogène);

II. Les organo-magnésiens (sulfonyl-chlorures, bromure et iodure de cyanogène, hypochlorite d'éthyle);

III. Les organo-zinciques (sulfonyl-chlorures);

IV. Les corps ayant un hydrogène acide par suite du voisinage de groupements négatifs : CO, COOH, CN (sulfonyl-chlorures, bromure de cyanogène, hypochlorites);

V. Les acétyléniques vrais ou leurs dérivés sodés (sulfonyl-chlorures, bromures et iodures de cyanogène, hypochlorites ou hypoiodites);

VI. Les dérivés azotés ayant un hydrogène mobile lié à l'azote, tels qu'amides, amino-aldéhydes ou amino-cétones, sulfamides (hypochlorites et hypobromites);

VII. Et, probablement, les thiophénols.

C'est là un ensemble imposant, qui montre que toute une série de corps halogénés possèdent la remarquable propriété d'échanger leur halogène contre un métal ou un groupement positif. Ces réactions, que l'on considèrerait jusqu'à présent comme exceptionnelles, ne peuvent plus être envisagées ainsi, et il faut trouver une explication rendant compte de cette substitution.

Remarquons que tous les corps qui donnent des réactions de ce genre appartiennent à un groupe spécial. Si on représente la formule par R-X (X étant un halogène), ces corps sont tels que l'on connaisse les molécules R.OH et R.H, ce dernier ayant l'hydrogène H mobile.

Par exemple pour les sulfohalogénures, Ar.SO<sup>2</sup>.X on connaît les acides sulfoniques, Ar.SO<sup>2</sup>.OH et les acides sulfiniques Ar.SO<sup>2</sup>.H; pour les halogénures de cyanogène, on connaît les molécules CN.OH et CN.H; pour les hypochlorites,

$\text{HO} \cdot \text{Cl}$ , on connaît  $\text{HO} \cdot \text{OH}$ , eau oxygénée, et  $\text{HO} \cdot \text{H}$ ; pour le chlorure d'azotyle, on connaît  $\text{NO}^2 \cdot \text{OH}$  et  $\text{NO}^2 \cdot \text{H}$ .

Nous nous trouvons en présence de dérivés chlorés jouissant de propriétés particulières, mises en évidence déjà par la possibilité de donner soit les corps  $\text{R} - \text{OH}$ , soit les corps  $\text{R} - \text{H}$ .

Si on les considère comme dérivés des molécules  $\text{R} - \text{OH}$ , le radical  $\text{R}$  a tendance à prendre une charge positive; si, au contraire on les considère comme dérivés du corps  $\text{R} - \text{H}$  le radical  $\text{R}$  a tendance à prendre une charge négative. Dans le premier cas l'halogène tend à prendre une charge négative et donnera, par conséquent, des réactions analogues à celles du chlore des chlorures d'acides ordinaires; dans le second cas l'halogène tend à prendre une charge positive et donnera des réactions nouvelles, le rapprochant d'un métal.

Les théories actuelles sur la constitution de la matière permettent d'interpréter ces divers phénomènes facilement: D'après ces théories la liaison entre le radical  $\text{R}$  et l'halogène est faite par l'intermédiaire d'un doublet électronique, ce que je représenterai de la manière suivante:  $\text{R} : \text{X}$ .

Dans les corps envisagés le doublet de liaison peut tantôt partir avec l'halogène et on a la décomposition  $(\text{R})^+$  et  $(\text{X} :)^-$ , tantôt il reste attaché au radical  $\text{R}$ , et on a la décomposition  $(\text{R} :)^-$  et  $\text{X}^+$ . On peut donc avoir deux types de réactions, l'un où l'halogène a les propriétés ordinaires, l'autre où il manifeste des propriétés métalliques.

Pour que ces deux modes de décomposition soient possibles, il faut que le radical  $\text{R}$  attire très fortement les électrons de liaison. Cela arrive lorsque ce radical contient un ensemble d'atomes dont les noyaux sont très rapprochés les uns des autres, en formant un bloc positif, très attractif pour les électrons, et très répulsif pour le noyau de l'halogène  $\text{X}$ . Tel est le cas des dérivés du cyanogène, où le carbone et l'azote échangent une triple liaison et ont par conséquent leurs noyaux voisins l'un de l'autre.

Tel est encore le cas des sulfohalogénures, où le radical ( $\text{ArSO}^2$ ) est si avide d'électrons que l'on connaît des composés contenant un tel groupement dans lesquels un doublet électronique est libre [Ethers sulfoniques, leur activité optique].

L'ensemble positif ainsi formé repousse violemment le noyau de l'halogène X, et permet la rupture entre le noyau et le doublet électronique. D'où les réactions d'un type si spécial.

### CONCLUSIONS

I. Je crois avoir montré que les réactions de substitution entre un métal et un halogène ne sont pas des phénomènes exceptionnels. Toute une famille de corps est capable de donner des réactions de ce genre, avec plus ou moins de facilité.

II. Nous avons là un moyen de résoudre divers problèmes que l'on ne pouvait aborder jusqu'ici; par exemple nous pouvons passer d'un dérivé halogéné à un autre contenant un halogène de poids atomique plus faible. Le passage d'un iodure à un chlorure est possible: il suffit de transformer l'iodure en magnésien, puis de faire réagir un sulfonyl-chlorure.

Les dérivés du cyanogène donnaient bien la solution pour passer des iodures aux bromures, mais ils ne permettaient pas d'aller jusqu'aux chlorures.

III. Le passage d'un dérivé métallique R-M au dérivé halogéné correspondant R — X peut se faire directement, souvent à froid, et nos conceptions de la valence devront tenir compte de ce fait.

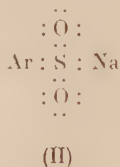
M. Grignard a montré que tous les halogénures étaient susceptibles de donner des magnésiens dans lesquels l'halogène est remplacé par le groupement positif  $\text{MgX}$ . Nous voyons, ici un phénomène diamétralement opposé: *tous les*

*dérivés métalliques sont susceptibles d'être transformés en dérivés halogénés par remplacement direct du métal par un halogène.*

IV. La réaction des sulfonyl-chlorures sur les acétyléniques sodés se faisant à froid, donne des renseignements sur la structure du sulfinâle de sodium. Il est peu probable que dans les conditions où l'on opère, il y ait des transpositions moléculaires importantes et par conséquent il est logique d'admettre que le sodium prend la place qu'occupait le chlore dans le sulfonyl-chlorure; c'est-à-dire qu'il est lié directement au soufre.

Cette hypothèse est en accord avec la formation de sulfones par action des iodures alcooliques sur les sulfinates, mais elle conduit à attribuer aux sels de l'acide sulfinique une formule différente de celle que l'on attribue aux éthers de cet acide. Il y a là un phénomène dont on connaît déjà des exemples, et rien ne s'oppose à cette façon de voir.

En admettant les schémas proposés ces derniers temps (88) pour représenter les éléments on aurait pour les éthers la formule (I) et pour les sels la formule (II).



## DEUXIÈME PARTIE

### CHAPITRE PREMIER

#### RÉACTION DES ÉTHERS SULFONIQUES SUR LES ACÉTYLÉNIQUES SODÉS

Alors que les méthodes de préparation des carbures acétyléniques vrais ont fait de gros progrès ces dernières années, les méthodes de préparation des carbures bisubstitués n'ont pas été améliorées, et on ne connaît actuellement qu'un petit nombre de ces dérivés.

La plupart d'entre eux sont des carbures  $\beta$ , c'est-à-dire contiennent le groupement  $\text{— C} \equiv \text{C — CH}_3$ . Ils sont connus depuis longtemps, car on les obtient dans l'action de la soude sur les dérivés dichlorés des aldéhydes ou des cétones méthylées. La soude intervient ici, non seulement pour créer la triple liaison, mais encore pour la faire migrer à l'intérieur de la molécule (89). La séparation d'avec les carbures vrais est facile, puisque ces derniers donnent des dérivés insolubles que l'on peut isoler par filtration. La séparation d'avec les carbures  $\gamma$ ,  $\text{R — C} \equiv \text{C — C}^2\text{H}_5$ , est moins facile, et dans quelques cas on n'était pas sûr de la pureté des produits obtenus par cette méthode.

M. Bourguet (90) a indiqué un procédé permettant d'obtenir ces carbures  $\beta$  à l'état de pureté à partir des carbures vrais. Il a songé à appliquer aux molécules acétyléniques la méthode classique de méthylation au moyen du sulfate

diméthylque. Les rendements sont excellents, puisqu'ils dépassent 75 o/o dans la plupart des cas.

Il a ainsi préparé un grand nombre de tels composés, qu'il a isomérisés ensuite en carbures vrais par l'action de l'amidure.

Les carbures  $\beta$  sont donc bien connus, mais les isomères où la triple liaison est située plus loin à l'intérieur de la molécule sont très rares, dans la littérature actuelle.

On connaît quelques carbures  $\gamma$  (91)  $R - C \equiv C - C^2H^5$ , dont la pureté est souvent très imparfaite, mais on ne connaît pour ainsi dire pas de carbures  $\delta$ ,  $R - C \equiv C - C^3H^7$ .

A côté de ces dérivés portant la seule fonction acétylénique, on connaît quelques carbures plus complexes qui ont été souvent obtenus par déshydratation de glycols acétyléniques (92).

Enfin, MM. Grignard et Lapayre (93) viennent d'indiquer une méthode permettant de préparer des carbures acétyléniques-éthyléniques, par l'action du bromure d'allyle sur les magnésiens acétyléniques. D'après M. Lapayre (94), la réaction se fait facilement, et elle est même vive avec le magnésien du phénylacétylène. Le rendement est excellent, puisqu'il atteint 70 o/o.

Quoique mes expériences n'aient pas entièrement confirmé les résultats précédents, il n'est pas douteux qu'il se produise une réaction dans le sens indiqué, mais je l'ai trouvée beaucoup plus lente que ne le dit l'auteur. Après deux heures d'ébullition, je n'ai eu que des traces de dérivé allylé et il faut chauffer des journées entières pour avoir un bon rendement.

La méthode n'en demeure pas moins la seule connue actuellement pour préparer des dérivés de la forme  $R - C \equiv C - CH^2 - CH = CH^2$ . Elle ne peut d'ailleurs être généralisée pour obtenir un acétylénique quelconque, puisqu'elle nécessite l'emploi d'un dérivé ayant un brome facilement mobile comme le bromure d'allyle.

Or l'étude des composés possédant une triple liaison en un point quelconque de la molécule, ou ayant à la fois une fonction acétylénique et une autre fonction présente un gros intérêt aussi bien au point de vue physique qu'au point de vue chimique. C'est pourquoi M. Bourguet m'a proposé de généraliser la méthode de méthylation qu'il a employée, en remplaçant le sulfate diméthylque par un éther sulfonique quelconque.

En effet les propriétés des éthers méthyliques et éthyliques des acides benzène et p. toluène sulfoniques pour méthyler ou pour éthyler sont connues depuis longtemps. Leur emploi pour introduire les groupes  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$  dans les molécules azotées est fréquent (95), et, dernièrement, on les a proposés pour préparer des sulfures (par action sur les mercaptans) (96) et pour préparer des éthers-oxydes phénoliques (par action sur les phénols sodés) (97).

Enfin leur action sur les magnésiens a été étudiée par divers auteurs avec des résultats variables. MM. Gilmann et Beaber (98) ont montré que l'on pouvait obtenir ainsi un grand nombre de carbures, mais avec assez de difficultés : les distillations sont longues et des corps aussi bien connus que l'éthylbenzène demandent à être rectifiés 4 ou 5 fois avant de pouvoir être identifiés.

Les auteurs avaient annoncé, dans une note préliminaire, qu'ils avaient opéré avec le magnésien du phénylacétylène et l'éther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Ils ont obtenu le carbure attendu avec un rendement de 75 o/o (il est à remarquer que c'est le seul rendement qui dépasse 50 o/o. D'autre part, dans leur mémoire définitif, les auteurs ne sont pas revenus sur ce point). Ils ajoutent d'ailleurs que la réaction a été incomplète et qu'ils ont retrouvé une grande quantité de phénylacétylène inaltéré (le rendement a été calculé à partir du carbure entré en réaction).

Cette simple indication ne pouvait pas faire considérer la synthèse des acétyléniques bisubstitués comme résolue et

j'ai essayé de la réaliser en faisant réagir les dérivés sodés sur les sulfonates :

La réaction attendue était :



J'ai d'abord vérifié que la réaction avait bien lieu dans le sens voulu avec l'éther méthylque, qui est facile à préparer, puis je l'ai étendue à d'autres éthers (jusqu'à l'éther amylique).

#### MARCHE D'UNE OPÉRATION

L'appareil est le même que pour la préparation des acétyléniques sodés : un ballon de grande capacité porte un bouchon à trois trous. L'un laisse passer une ampoule à robinet, le second un agitateur mécanique, et le troisième un réfrigérant ascendant.

On sode l'acétylénique dans ce ballon au moyen d'un excès d'amidure (l'amidure ne réagit pas sur les éthers sulfoniques dans les conditions où se fait la réaction).

Pour cela, on introduit l'amidure finement pulvérisé sous l'huile de vaseline, dans le ballon ; et on le lave 2 ou 3 fois à l'éther anhydre pour enlever cette huile si on craint qu'elle ne gêne par la suite. On recouvre l'amidure de 750 à 1.000 cm<sup>3</sup> du liquide qui doit servir de diluant pendant l'action de l'éther sulfonique, et on verse l'acétylénique à soder. J'ai déjà dit que la sodation est longue avec les carbures, gras, et plus facile avec le phénylacétylène (voir p. 26).

Quand la sodation est terminée, le contenu du ballon est une masse blanche pâteuse, dans laquelle l'agitation est difficile. On y verse en 2 ou 3 fois, l'éther sulfonique, en agitant vigoureusement et l'on chauffe au bain d'eau.

La réaction est beaucoup moins vive qu'avec le sulfate diméthylque, et il faut plusieurs heures, 5 ou 6, pour avoir une transformation complète. On constate que la masse

devient plus fluide et qu'elle se colore peu à peu. La teinte se fonce à la longue, mais une coloration noire est l'indice d'un mauvais rendement.

*Première méthode.* — La réaction terminée, on détruit par l'eau glacée, on lave à l'acide chlorhydrique, on extrait à l'éther si besoin est, et on sèche sur le chlorure de calcium.

La distillation, est en général facile, puisque les températures d'ébullition des divers composés présents dans la solution sont nettement différentes. Parfois on rencontre quelques difficultés qui proviennent de la présence de corps, dus à des réactions parasites. Par exemple ; avec l'éther butylique j'ai toujours observé la formation d'éther-oxyde,  $C^4H^9 - O - C^4H^9$ .

*Deuxième méthode.* — Quand on a choisi un diluant bouillant plus haut que le carbure que l'on attend, on peut gagner du temps en distillant directement le produit de la réaction, sans détruire par l'eau. Il faut avoir soin de ne pas trop chauffer, car l'excès de sulfonate se décompose de  $150^0$  à  $170^0$  suivant les cas, et parfois d'une façon explosive.

Les rendements sont souvent meilleurs avec le second procédé, et peuvent atteindre 70 o/o avec le phénylacétylène. En série grasse, ils sont moins élevés, en général de l'ordre de 50 o/o, et s'abaissent à 20-25 o/o lorsque les éthers sulfoniques sont fragiles, comme dans le cas du benzène sulfonate d'allyle.

---

## CHAPITRE II

### PRÉPARATION DE QUELQUES ACÉTYLÉNIQUES BISUBSTITUÉS

J'indiquerai dans ce chapitre les résultats que j'ai obtenus dans la préparation de quelques carbures bisubstitués. Je commencerai par les carbures obtenus avec les éthers méthyliques, puis je continuerai par les carbures obtenus avec les éthers éthyliques, propyliques, etc.



*Première expérience.* — 33 g. d'octyne (0 mol. 3)  $\text{C}^6\text{H}^{13}.\text{C} \equiv \text{CH}$  ont été sodés dans l'éther anhydre par 18 g. d'amidure de sodium, puis traités par 60 g. de p.toluène sulfonate de méthyle. Après avoir chauffé deux heures, et laissé reposer une nuit, j'ai obtenu 6 g. de nonyne  $\beta$  et récupéré 21 g. de carbure vrai. Rendement à partir du carbure mis en œuvre : 16 o/o.

Comme le dégagement d'ammoniac pendant la sodation avait été normal (70 o/o de la quantité théorique), il faut conclure de cette expérience que la réaction des sulfonates sur les dérivés sodés est très lente à froid. Il a une grosse différence avec l'action du sulfate diméthylque, qui, dans les mêmes conditions, aurait produit une transformation complète.

*Deuxième expérience.* — 36 g. d'octyne ont été sodés par la même quantité d'amidure dans la tétraline puis traités par un gros excès de p. toluènesulfonate de méthyle, 75 g.

Après avoir chauffé 5 heures à 100°-120° au bain de paraf-

fine, j'ai trouvé 15 g. de nonyne  $\beta$  et 6 g. d'octyne inaltéré. Rendement : 38 o/o à partir du carbure initial ; 43 o/o à partir du carbure utilisé.

Eb. : 158<sup>0</sup>-159<sup>0</sup> ;  $n_{18}^D$  : 1,433 ;  $D_{18}$  : 0,770. M. Bourguel (99) indique :  $D_{17}$  : 0,768. R. M. Théorie : 41,5 ; tr. : 41,7.

Dispersion :  $n_{12,8}^G$  : 1,4325 ;  $n_{12,8}^D$  : 1,4351 ;  $n_{12,8}^F$  : 1,4411 ;  $n_{12,8}^G$  : 1,4463.

*Phénylpropyne substitué*  $C^9H^8$  ou  $C^6H^5.C \equiv C.CH^3$ .

20 g. de phénylacétylène sont sodés dans un demi-litre de tétraline par 12 g. d'amidure, et traités par une solution étherée de benzènesulfonate de méthyle en excès (45 g.). Après avoir chauffé au réfrigérant descendant pour enlever l'éther de cette solution, on remonte l'appareil, et on chauffe pendant 3 heures à 120<sup>0</sup>.

Par distillation directe du produit de la réaction, on trouve 10 g. de phénylpropyne et 6 g. de phénylacétylène. Rendement : 66 o/o.

Eb. : 71<sup>0</sup>-74<sup>0</sup> sous 15 mm. ;  $n_{18}$  : 1,561 ;  $D_{18}$  : 0,944. M. Bourguel (100) indique : Eb. : 73<sup>0</sup> sous 13 mm. ;  $n_{20}$  : 1,565 ;  $D_{20}$  : 0,938.

*Nonyne  $\gamma$* ,  $C^9H^{15}$  ou  $C^6H^{14}C \equiv C.C^2H^5$ .

25 g. d'heptyne (0,28 mol.) sont sodés par 20 g. d'amidure dans 250 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Quand la sodation est terminée, on ajoute, en une seule fois, 50 g. de p. toluène-sulfonate d'éthyle et un demi-litre de tétraline. On chasse l'éther, puis on chauffe au réfrigérant ascendant pendant trois heures à 100<sup>0</sup>-120<sup>0</sup>.

On obtient une masse jaune, que l'on détruit par l'eau, extrait à l'éther, sèche et distille.

On retrouve d'abord 5 g. de carbure vrai, puis 15 g. de carbure passant à 155<sup>0</sup>-157<sup>0</sup>.

$n_{20}^D$  : 1,429;  $D_{20}$  : 0,763. R. M. : théorie : 41,77; tr. : 41,9.

$\gamma_{20} = 26,2$ ; Parachor : théorie : 367,2; tr. 363,8.

Dispersion :  $n_{13,8}^C$  : 1,4295;  $n_{13,8}^D$  : 1,4321;  $n_{13,8}^F$  : 1,4382;  $n_{13,8}^G$  : 1,4433.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 186;  $\text{CO}_2$  : 0 g. 598;  $\text{H}_2\text{O}$  : 0 g. 220; tr. 0/0 : C : 87,0; H : 13,1; calc. pour  $\text{C}^9\text{H}^{16}$  : C : 87,1; H : 12,9.

Rendement par rapport au carbure qui a été sodé : 50 0/0.

Rendement par rapport au carbure utilisé : 60 0/0.

C'est un liquide mobile, d'odeur agréable, fruitée, tenace, non acétylénique. Il se conserve pendant plusieurs mois sans altération.

*Décyne  $\gamma$* ,  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$  ou  $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{C} \equiv \text{C} - \text{C}^2\text{H}^5$ .

22 g. d'octyne sont sodés par 16 g. d'amidure dans 250 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, et traités par 47 g. de benzène sulfonate d'éthylé. Après avoir chauffé une heure et demie au bain-marie, la masse n'a que légèrement jauni, indice d'une réaction incomplète. J'ai alors ajouté un demi-litre d'huile de vaseline et chauffé 2 heures à 150°. Après avoir jeté dans l'eau glacée pour détruire l'amidure en excès, j'ai entraîné le carbure acétylénique à la vapeur.

Une rectification a séparé une petite quantité d'octyne qui n'a pas réagi et j'ai isolé 13 g. de décyne  $\gamma$ ,  $\text{C}^6\text{H}^{13}$ .  $\text{C} \equiv \text{C} . \text{C}^2\text{H}^5$ . Rendement : 47 0/0.

Eb. : 175°-176° sous 760 mm.;  $n_{21}^D$  : 1,433;  $D_{21}$  : 0,765. R. M. : théorie : 46,4; tr. : 46,6.

Dispersion :  $n_{13,8}^C$  : 1,4344;  $n_{13,8}^D$  : 1,4369;  $n_{13,8}^F$  : 1,4431;  $n_{13,8}^G$  : 1,4482; à 13°8 : 26,8; Parachor : théorie : 407,7; tr. : 405.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 230,  $\text{CO}_2$  : 0 g. 727;  $\text{H}_2\text{O}$  : 0 g. 274; tr. 0/0 : C : 86,2; H : 13,2; calc. pour  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$  : C : 86,9; H : 13,1.

C'est encore un liquide, se conservant des mois sans altération, dont l'odeur, très tenace, rappelle celle du nonyne.

*Ethyl-phényl-acétylène*,  $C^{10}H^{10}$  ou  $C^6H^5 - C \equiv C - C^2H^5$ .

20 g. de phénylacétylène (0,2 mol.) sont sodés par 15 g. d'amidure dans un demi-litre de benzine, et traités par 50 g. de p.toluène sulfonate d'éthyle. Le mélange est chauffé 4 heures à reflux et abandonné pendant une nuit.

Après destruction par l'eau, lavage aux acides, on sèche sur le chlorure de calcium. La distillation permet d'isoler 14 g. d'éthyl-phénylacétylène,  $C^6H^5.C \equiv C.C^2H^5$ , passant à  $67^0-70^0$  sous  $18^0$ . Rendement : 56 o/o.

$n_{18}^D$  : 1,537 ;  $D_{18}$  : 0,915. R. M. : théorie : 40,98 ; tr. : 42,7.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 317 ; CO : 1 g. 059 ; HO : 0 g. 220 ; tr. 0/0 ; C : 91,1 ; H : 7,72 ; calc. pour  $CH$  : C : 92,3 ; H : 7,7.

Ce carbure a déjà été obtenu par M. Morgan (91) qui indique  $201^0-203^0$  comme point d'ébullition dans l'air et  $D_{21^0} = 0,923$ .

*Décyne  $\delta$ , propyl-amyl-acétylène,*

$C^{10}H^{18}$  ou  $C^5H^4.C \equiv C.C^3H^7$ .

19 g. d'heptyne 0,2 mol.) sont traités par 12 g. d'amidure dans 500  $cm^3$  de tétraline. Quand la sodation est terminée on ajoute une solution de 50 g. de benzènesulfonate de propyle dans 100  $cm^3$  d'éther et l'on chauffe au réfrigérant ascendant à  $140^0$  pendant 3 heures.

On détruit par l'eau glacée, extrait à l'éther, lave à l'acide chlorhydrique, à l'eau, sèche et distille.

On obtient 11 g. de liquide distillant à  $74^0-75^0$  sous 19 mm. La séparation d'avec la tétraline est difficile, la différence de température d'ébullition dans le vide n'étant que d'une dizaine de degrés. Aussi les rectifications ont-elles été longues et pénibles.

Eb. :  $74^0-75^0$  sous 19 mm. :  $n_{47}^D$  : 1,436 ;  $D_{47}$  : 0,772. R. M. théorie : 46,4 : tr. : 46,8.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 192 ;  $\text{CO}_2$  : 0 g. 607 ;  $\text{H}_2\text{O}$  : 0 g. 243 ; tr. o/o : C : 86,2 ; H : 13,6 ; calc. pour  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$  : C : 86,9 ; H : 13,1.

*Propyl-phényl-acétylène.*  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}$  ou  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}^2\text{H}^1$ .

32 g. de phénylacétylène, fraîchement distillés, sont sodés par 24 g. d'amidure dans 500  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre, et traités par 80 g. de benzène sulfonate de propyle.

Après avoir agité à froid pendant 1/4 d'heure, j'ai ajouté 750  $\text{cm}^3$  d'huile de vaseline, chassé l'éther et chauffé 4 heures à  $120^0$ .

Afin d'obtenir un produit exempt d'acétylénique vrai, j'ai distillé sous 2 mm. avant de détruire par l'eau. J'ai ainsi obtenu 31 g. de liquide passant à  $72^0-76^0$  sous 2 mm., qui, rectifiés, m'ont donné 29 g. de liquide passant à  $100^0-101^0$  sous 21 mm. et  $213^0-215^0$  dans l'air (760 mm.). Rendement : 65 o/o.

$n_{18}^D$  : 1,540 ;  $D_{18}$  : 0,911 ; R. M. théorie : 47,39 ; trouvé : 49,6.

Dispersion :  $n_{44,6}^C$  : 1,5392 ;  $n_{43,0}^D$  : 1,5449 ;  $n_{40}^F$  : 1,5601 ;  $n_{41,0}^G$  : 1,5743.

$\gamma_{16}$  : 35,3. Parachor : théorie : 388,2 ; trouvé : 382.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 256 ;  $\text{CO}_2$  : 0 g. 854 ;  $\text{H}_2\text{O}$  : 0 g. 204 ; tr. o/o : C : 90,9 ; H : 8,9 ; calc. pour  $\text{C}^{11}\text{H}^{12}$  : C : 91,6 ; H : 8,3.

La réfraction moléculaire donne une exaltation de 2,2, qui est forte pour un dérivé du phénylacétylène. Les exaltations que j'ai trouvées pour des corps analogues sont voisines de 1,3.

Le propylphénylacétylène est un liquide dont l'odeur rappelle celle des acétyléniques, mais est plus fruitée. Il s'altère plus rapidement que les dérivés gras correspondant, et devient jaune au bout de quelques semaines.

*Butyl-amyl-acétylène*,  $C^{11}H^{20}$  ou  $C^5H^{11} - C \equiv C - C^4H^9$ .

20 g. d'heptyne sont sodés par 18 g. d'amidure dans 500 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et traités par un excès de benzène-sulfonate de butyle : 70 g. au lieu de 43.

Après avoir ajouté 200 cm<sup>3</sup> d'huile de vaseline, j'ai chassé l'éther et chauffé, pendant trois heures, à 100°-110°, et distillé sous 2 mm. sans avoir traité par l'eau. J'ai recueilli 28 g. de matière entre 57° et 70°.

Après deux rectifications, il est resté 21 g. de liquide passant bouillant à 195°-197° dans l'air. Rendement 70 o/o.

$n_{20}^D$  : 1,437 ;  $D_{20}$  : 0,785 ; R. M. théorie : 51,1 ; tr. : 52,0.

Dispersion :  $n_{44,0}^C$  : 1,4365 ;  $n_{44,0}^D$  : 1,4390 ;  $n_{44,0}^F$  : 1,4451 ;  $n_{14,0}^G$  : 1,4501.

$\gamma_{16}$  : 27,8 ; Parachor : théorie : 447,7 ; tr. : 445.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 215 ; CO<sup>2</sup> : 0 g. 676 ; H<sub>2</sub>O : 0 g. 254 ; tr. o/o : C : 86,0 ; H : 13,1 ; calc. pour  $C^{11}H^{20}$  : C : 86,85 ; H : 13,15.

*Butyl-phényl-acétylène*,  $C^{12}H^{14}$  ou  $C^6H^5 - C \equiv C - C^4H^9$ .

21 g. de phénylacétylène, fraîchement distillés, sont sodés par 16 g. d'amidure de sodium dans l'éther et traités par 60 g. de benzènesulfonate de butyle. Pour pouvoir chauffer on ajoute un demi-litre d'huile de vaseline, et on porte la température à 110°, pendant deux heures, puis on distille sous 2 mm.

On obtient ainsi 22 g. de liquide passant de 86° à 92°, le bain de paraffine étant à 180°-190°. Après rectification dans le vide, on isole une petite quantité d'oxyde de butyle normal  $C^4H^9 - O - C^4H^9$  (Eb. : 140° dans l'air ;  $n^D$  : 1,398 ; D : 0,770), et il reste 18 g. de liquide passant à 114°-115° sous 14 mm.

$n_{170}^D$  : 1,529;  $D_{170}$  : 0,899; R. M. théorie : 52,2; tr. 53,3.

Dispersion :  $n_{14,0}^C$  : 1,5248;  $n_{14,0}^D$  : 1,5304;  $n_{14,0}^F$  : 1,5440; la raie G n'est pas visible.

$\gamma_{16}$  : 33,6; Parachor : théorie : 428,2; tr. : 421.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 217;  $\text{CO}_2$  : 0 g. 722;  $\text{H}_2\text{O}$  : 0 g. 180; tr. 0/0 : C : 90,4; H : 9,2; calc. pour  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}$  : C : 91,1; H : 8,9.

Le liquide obtenu supporte la distillation dans l'air sans paraître s'altérer : Eb. :  $229^0$ - $232^0$ . Il présente les mêmes constantes avant et après la distillation, et, en particulier, la dispersion est exactement la même.

L'hydratation par les sels de mercure se fait facilement, et j'ai obtenu une cétone passant à  $122^0$ - $124^0$  sous 15 mm. donnant une semi-carbazone fusible à  $164^0$ - $165^0$  alors que Leyraux (101) indique,  $166^0$  pour la semi-carbazone de l'amylicétophénone,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{COC}^5.\text{H}^4$ .

L'hydratation s'est donc faite normalement, et la formule du carbure acétylénique obtenu par synthèse reçoit là une intéressante confirmation.

Voici les constantes que j'ai trouvées pour l'amyl-phényl-cétone :

Eb. :  $122^0$ - $124^0$  sous 15 mm. :  $n_{18}^D$  : 1,516;  $D_{18}$  : 0,959; R.M. théorie : 49,4; tr. : 50,4.

Dispersion :  $n_{13,1}^C$  : 1,5140;  $n_{13,1}^D$  : 1,5178;  $n_{13,1}^F$  : 1,5405; la raie G n'est pas visible.

### *Dodécyne symétrique [Diamylacétylène],*



10 g. d'heptyne (0 mol. 1) sodés par 7 g. d'amidure de sodium, dans l'éther anhydre, ont été traités par 28 g. de p.toluènesulfonate d'amyle (1 mol. 2). Le mélange a été additionné de benzine et chauffé à reflux pendant quatre heures.

Après destruction par l'eau, et traitement ordinaire, j'ai

isolé 4 g. de liquide passant à  $103^0$ - $104^0$  sous 14 mm. Le rendement de l'opération a été particulièrement mauvais : 23 o/o. Cela est fort probablement dû à ce que j'ai opéré sur une trop petite quantité de matière :

Eb. :  $103$ - $104$  sous 14 mm. :  $n_{18}^D$  : 1,445 ;  $D_{18}$  : 0,790 ; R. M. théorie : 55,7 ; tr. : 55,9.

*Analyse.* — Subst. : 0 g. 251 ;  $CO_2$  : 0 g. 789 ;  $H_2O$  : 0 g. 312 ; tr. o/o : C : 85,7 ; H : 13,8 ; calc. pour  $C^{12}H^{22}$  : C : 86,8 ; H : 13,2.

---

## CHAPITRE III

### REMARQUES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES BISUBSTITUÉS

Les propriétés physiques varient régulièrement quand on passe d'un terme à son homologue supérieur, où quand on considère les divers isomères de position correspondant à une même formule brute. Toutefois les carbures  $\beta$ ,  $R.C \equiv C.CH^3$ , se différencient assez nettement des autres par leur point d'ébullition qui est d'une dizaine de degrés supérieur à celui des carbures vrais, et de 4 à 5° supérieur à la température d'ébullition des isomères  $\gamma$ ,  $\delta$ ...

|                        |                 |                 |         |                  |         |
|------------------------|-----------------|-----------------|---------|------------------|---------|
| Heptyne vrai           | : 100°;         | Heptyne $\beta$ | : 111°; | Heptyne $\gamma$ | : 107°. |
| Octyne vrai            | : 125°;         | Octyne $\beta$  | : 135°; | Octyne $\gamma$  | : 131°. |
| Nonyne vrai            | : 149°;         | Nonyne $\beta$  | : 158°; | Nonyne $\gamma$  | : 155°. |
| Décyne vrai            | : 181° (?);     | Décyne $\beta$  | : ?     | Décyne $\gamma$  | : 175°. |
| Décyne $\delta$        | : 74° (14 mm.). |                 |         |                  |         |
| Undécyne vrai          | : 202-204 (?).  |                 |         |                  |         |
| Undécyne $\varepsilon$ | : 195°-197°.    |                 |         |                  |         |

Les densités varient aussi d'une façon très régulière : les carbures  $\beta$  se distinguant encore des autres par une densité plus élevée :

|                        |                          |                 |                          |                    |                          |
|------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| Heptyne vrai           | : 0,750;                 | Heptyne $\beta$ | : 0,763                  | ; Heptyne $\gamma$ | : 0,760.                 |
| Octyne vrai            | : 0,760;                 | Octyne $\beta$  | : 0,787                  | ; Octyne $\gamma$  | : ?                      |
| Nonyne vrai            | : 0,779;                 | Nonyne $\beta$  | : 0,770 <sub>180</sub> ; | Nonyne $\gamma$    | : 0,763 <sub>200</sub> . |
| Décyne vrai            | : 0,792;                 | Décyne $\beta$  | : ?                      | ; Décyne $\gamma$  | : 0,765 <sub>210</sub>   |
| Décyne $\delta$        | : 0,772 <sub>170</sub> . |                 |                          |                    |                          |
| Undécyne vrai          | : 0,866 (?).             |                 |                          |                    |                          |
| Undécyne $\varepsilon$ | : 0,785 <sub>200</sub> . |                 |                          |                    |                          |

Dans la série du phénylacétylène, on retrouve des variations analogues.

Il y a un brusque saut quand on passe du carbure vrai  $R.C \equiv C.H$  au carbure  $\beta$  correspondant, puis ensuite les propriétés ne varient plus que lentement :

|                            |       |     |
|----------------------------|-------|-----|
| $C^6H^5.C \equiv C.H$      | 0,930 | 22° |
| $C^6H^5.C \equiv C.CH^3$   | 0,944 | 17° |
| $C^6H^5.C \equiv C.C^2H^5$ | 0,915 | 18° |
| $C^6H^5.C \equiv C.C^3H^7$ | 0,911 | 18° |
| $C^6H^5.C \equiv C.C^4H^9$ | 0,899 | 14° |

2° Les différences d'indice  $n_D - n_C$ ,  $n_F - n_C$ ,  $n_G - n_C$  restent constantes, aux erreurs d'expérience près ; pour tous les corps d'une même famille. Les acétyléniques de la série grasse donnent tous des nombres voisins de 0,0024, 0,0082, 0,00131 pour les carbures vrais et de 0,0025, 0,0087, 0,0137 pour les bisubstitués.

Voici les résultats indiqués par Moureu (102) et ceux que j'ai trouvés pour les carbures vrais :

|                            | $\overline{n_C}$ | $\overline{n_D}$ | $\overline{n_F}$ | $\overline{n_G}$ | $\overline{\text{temp.}}$ |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------|
| Heptyne vrai.<br>(Moureu)  | 1,4073           | 1,4099           | 1,4155           | 1,4203           | 13°4                      |
| Heptyne vrai.<br>(Truchet) | 1,4111           | 1,4136           | 1,4194           | 1,4239           | 12°6                      |
| Octyne vrai .<br>(Moureu)  | 1,4183           | 1,4207           | 1,4272           | 1,4309           | 13°4                      |
| Octyne vrai .<br>(Truchet) | 1,4153           | 1,4177           | 1,4235           | 1,4285           | 14°1                      |

D'où les différences :

|                   | Heptyne vrai |         | Octyne vrai |         |
|-------------------|--------------|---------|-------------|---------|
|                   | Moureu       | Truchet | Moureu      | Truchet |
| $n_D - n_C$ . . . | 0,0024       | 0,0026  | 0,0024      | 0,0024  |
| $n_F - n_C$ . . . | 0,0082       | 0,0082  | 0,0089      | 0,0082  |
| $n_G - n_C$ . . . | 0,0127       | 0,0130  | 0,0126      | 0,0132  |

Les deux séries de mesures s'accordent donc bien, sauf en ce qui concerne la raie F pour l'octyne. Malgré cette diver-

gence on voit que les courbes représentant la variation de l'indice avec la longueur d'onde peuvent se déduire l'une de l'autre par une translation : on peut écrire :

$$n_{\text{octyne}}^{\lambda} = n_{\text{heptyne}}^{\lambda} + \text{constante.}$$

Or comme les indices, dans le spectre visible sont fraction des raies d'absorption dans l'ultra-violet,  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ , on peut écrire :

$$n_{\text{heptyne}}^{\lambda} = f(\lambda, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2 \dots)$$

d'où :

$$n_{\text{octyne}}^{\lambda} = f(\lambda, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots) + \text{constante}$$

les deux carbures doivent donc avoir même spectre d'absorption du côté des petites longueurs d'onde.

Les carbures bisubstitués conduisent encore au même résultat :

|                     | $n_D - n_C$ | $n_F - n_G$ | $n_G - n_C$ |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| Nonyne $\beta$ . .  | 0,0026      | 0,0086      | 0,0138      |
| Nonyne $\gamma$ . . | 0,0026      | 0,0087      | 0,0138      |
| Décyne $\gamma$ . . | 0,0025      | 0,0087      | 0,0138      |
| Décyne $\delta$ . . | 0,0025      | 0,0086      | 0,0136      |

Les courbes représentant la variation d'indice avec la longueur d'onde se déduisent encore les unes des autres par translation. On voit de plus que les carbures bisubstitués se ressemblent beaucoup plus entre eux qu'ils ne ressemblent aux acétyléniques vrais.

Quand on passe à la série aromatique on se trouve en présence de phénomènes analogues, mais les valeurs trouvées pour les différences d'indice sont trois fois plus fortes qu'en série grasse.

A ce propos il faut signaler une erreur dans le mémoire de Moureu relatif à la question :

Les indices qu'il indique pour le phénylacétylène sont :

$n_C$  : 1,5460 ;  $n_D$  : 1,5524 ;  $n_F$  : 1,5799 ;  $n_G$  : 1,5986 (extrapolé).

Or, les indices mesurés, sur du phénylacétylène soigneusement rectifié sont à 1304.

$n_C : 1,5446$  ;  $n_D : 1,5513$  ;  $n_F : 1,5675$  ;  $n_G : 1,5810$  (mesuré).

On voit que l'accord entre les deux séries de mesures est bon pour les raies C et D ; mais qu'il y a une grosse divergence pour la raie F. Moureu n'ayant pas pu voir la raie G il ne lui a pas été possible de vérifier l'indice de la raie F par comparaison avec les indices correspondants aux raies voisines, alors mes mesures pour  $n_F$  et  $n_G$  se vérifient mutuellement.

J'ai longuement cherché d'où pouvait provenir la divergence constatée, et j'ai purifié à plusieurs reprises mon acétylénique, sans obtenir de modification pour les indices.

Je pense donc qu'il y a eu une erreur de calcul dans le travail de Moureu, et, ce qui me confirme dans cette opinion, est que si on utilise, par erreur, pour le calcul de  $n_F$  la correction des tables du Pulfrich, qui s'applique à la raie G on trouve  $n_F : 1,5784$ , en bon accord avec le chiffre indiqué par Moureu.

De plus si on refait le calcul de  $n_F$ , en utilisant la valeur de l'angle  $i_D$ , indiquée par Moureu, et la valeur  $i_F - i_D$  trouvée expérimentalement, et en commettant, volontairement l'erreur indiquée, on retrouve le chiffre de Moureu, à la cinquième décimale près (<sup>1</sup>).

En tenant compte de mes résultats la courbe de dispersion du phénylacétylène est semblable à celle que l'on obtient pour tous les corps ayant la triple liaison directement liée au noyau, mais contrairement à ce qui se passe en série grasse, c'est le carbure vrai qui a la plus forte dispersion :

|                            | $n_D - n_C$ | $n_F - n_C$ | $n_G - n_C$ |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $C^6H^5.C \equiv C - H$    | 0,0067      | 0,0229      | 0,0364      |
| $C^6H^5.C \equiv C.C^3H^7$ | 0,0057      | 0,0209      | 0,0351      |
| $C^6H^5.C \equiv C.C^4H^7$ | 0,0056      | 0,0202      |             |

(<sup>1</sup>) MM. Cotton et Mouton ont donné :  $n_{1704}^C = 1,5437$ ,  $n_{1704}^D = 1,5501$ . Mais ils ne parlent ni de la raie F, ni de la raie G [*Ann. ch.*, 1913 [8], 28, 214].

III. — *Parachor.*

Les déterminations de parachor que j'ai effectuées présentaient un gros intérêt à deux points de vue :

1° Pour vérifier la valeur de l'incrément de la triple liaison entre atomes de carbone ;

2° Pour déterminer si cette quantité était sensible aux mêmes influences que la réfraction moléculaire, en l'espèce au voisinage de la triple liaison et du noyau benzénique

1° La valeur de l'incrément correspondant à la triple liaison  $C \equiv C$ , avait été calculée (34) à partir de 5 mesures portant les unes sur des carbures (acétylène, heptyne) les autres sur des éthers de l'acide phénylpropionique.

Les premières donnaient un résultat coïncidant avec la valeur trouvée pour les liaisons  $C \equiv N$  et  $N \equiv N$  alors que les autres donnaient un résultat très différent. En raison de l'incertitude qui régnait sur la pureté des éthers qui avaient servi à la mesure de la tension superficielle, et, de ce que les doubles liaisons ( $>C=O$ ,  $-C=C-$ ,  $-N=N-$ ) avaient toutes le même incrément, on avait admis pour la liaison acétylénique la même valeur que pour la liaison  $C \equiv N$ , c'est-à-dire exactement le double que pour la liaison  $>C=C<$  [38 au lieu de 19].

Les mesures de tension superficielle, faites sur 5 de mes carbures, confirment la valeur admise avec une précision vraiment surprenante : les chiffres trouvés, 364, 405, 445, 382, 421, sont aussi voisins des nombres calculés, 367, 407, 447, 388, 428, que le faisait prévoir le calcul d'erreur.

Nous avons vu en effet que l'erreur sur le parachor est le  $1/4$  de l'erreur sur la tension superficielle et que j'estimais l'erreur commise dans la mesure de celle-ci au  $1/20^e$ . La précision que l'on pouvait espérer dans la détermination du parachor est donc légèrement inférieure au  $1/100^e$  : c'est en effet ce que j'ai trouvé.

De plus les mesures ont donné des résultats aussi concor-

dants pour les acétyléniques de la série grasse que pour ceux dérivés du phénylacétylène. Il semble donc que les causes qui provoquent une exaltation de la réfraction moléculaire n'aient pas d'effet sur le parachor ; l'emploi simultané de ces deux grandeurs peut donc rendre de grands services en chimie organique.

La présence de liaisons conjuguées n'influant pas sur le parachor, le nombre de liaisons multiples est indiqué par celui-ci, alors que la réfraction moléculaire donne des renseignements sur la position respective de ces liaisons.

Il y a cependant une restriction à faire immédiatement : le parachor est sensible à l'accumulation de groupements négatifs sur un même atome. Les travaux de Mumford et Phillips (35) ont mis en évidence un grand nombre d'exemples de ce genre et les mesures faites sur les acétyléniques chlorés ont encore confirmé ce fait.

Il ne faut donc pas utiliser cette nouvelle grandeur pour n'importe quel corps : son emploi avec les dérivés polyhalogénés, par exemple ne peut donner que de vagues renseignements pour le moment, alors que son utilisation est toute indiquée dans le cas des carbures.

Au point de vue pratique la mesure de la tension par la méthode des gouttes donne des résultats satisfaisants, à condition de tarer le tube que l'on utilise avec un liquide ayant des propriétés voisines de celles des corps à étudier : l'emploi de l'eau est à éviter, puisque toutes les tensions superficielles des liquides organiques varient de 25 à 35 dynes-cm. à la température du laboratoire ( $10^0 < t < 30^0$ ). Au contraire la benzine donne une mesure comparable à celles que l'on effectuera par la suite et son emploi est à recommander.

La méthode donne des résultats reproductibles à plus du 1/50 si l'on a soin de maintenir toujours la même vitesse d'écoulement. La précision de la mesure est plus faible car le diamètre de l'étranglement de la veine liquide où se fait la rupture n'est pas toujours le même. Il dépend de la den-

sité du liquide, de sa tension superficielle et aussi de la vitesse d'écoulement.

Si l'on opère avec des corps ayant à peu près les mêmes propriétés, les deux premiers points ont toujours la même importance, et on effectue automatiquement la correction en tarant le tube avec un des corps en question : c'est pourquoi je recommande l'emploi de la benzine. Mais pour la vitesse d'écoulement il faut prendre de grandes précautions si l'on veut faire des mesures très précises : il faudrait attendre quelques minutes pour la formation de chaque goutte afin d'avoir un phénomène statique, et la méthode deviendrait d'un maniement trop délicat pour la pratique courante. Heureusement qu'il n'est pas nécessaire d'avoir le  $1/100^e$  sur la tension superficielle pour pouvoir faire des déterminations utiles, et qu'il suffit de veiller à ce que l'écoulement du liquide ait lieu à une vitesse toujours la même pour avoir une erreur relative inférieure au  $1/20^e$  sur la tension superficielle, ce qui est suffisant pour le calcul du parachor.

---

## TROISIÈME PARTIE

### PRÉPARATION DES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS

Mon but ayant été d'étudier quelques chlorures acétyléniques, ou de mettre au point une méthode de préparation d'acétyléniques bisubstitués, je n'ai utilisé qu'un nombre limité de carbures vrais.

Les uns, heptyne et octyne, m'ont été fournis à un degré de pureté remarquable par la maison « Organico » ; les autres, phénylacétylène et nonyne, ont été préparés au laboratoire, par des méthodes classiques. Je vais donner quelques indications sur leur préparation, en particulier pour le premier de ces corps, parce que les résultats obtenus sont meilleurs que ceux signalés jusqu'ici.

*Phénylacétylène.* — J'ai utilisé, à la lettre, les indications de M. Bourguet : action de l'amidure de sodium pulvérisé sur l' $\omega$ -bromostyrol  $C^6H^5.CH = CHBr$  industriel, en opérant dans l'huile de vaseline à  $160^{\circ}$ .

Dans un ballon de 5 litres, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à robinet, et d'un puissant agitateur mécanique, on verse 400 g. d'amidure pulvérisé et 2 litres d'huile de vaseline. On porte la masse à  $150^{\circ}$ - $160^{\circ}$  en agitant vigoureusement et on y verse par petites portions de 50 cm<sup>3</sup>, 1 kg. de bromostyrolène. La réaction ne se déclare pas dès le début, puis dès qu'elle est commencée, il se produit un violent dégagement d'ammoniac qui provoque une mousse abondante. Une agitation énergique diminue la production de mousse, et l'empêche de remplir tout le ballon.

Ce début de la manipulation demande à être conduit avec soin. Ensuite, quand la réaction est amorcée, elle se continue régulièrement et ne demande plus qu'une légère surveillance. Les additions peuvent se succéder rapidement (5 à 10 minutes) et en deux heures et demie tout le produit bromé est ajouté.

Pour achever l'attaque du bromostyrolène, on ajoute 100 g. d'amidure pulvérisé au broyeur à boulets. En effet, quoiqu'on ait eu soin d'utiliser un excès d'amidure dès le début, à la fin de la manipulation les grains sont enrobés dans la combinaison solide qui se forme, et ne réagissent plus que lentement.

D'ailleurs l'addition d'amidure provoque une recrudescence du dégagement gazeux ( $\text{NH}_3$ ), qui montre l'utilité de cette addition. Après ces opérations, on termine la réaction en chauffant 3 heures à  $160^\circ$ , toujours en agitant.

On laisse refroidir, et on jette sur de la glace : l'amidure qui reste est détruit au contact de l'eau et on accélère sa décomposition en acidulant. On décante grossièrement, et on entraîne à la vapeur d'eau surchauffée. Au début la masse mousse beaucoup et il faut surveiller l'arrivée de vapeur ; ensuite, quand le liquide a été suffisamment chauffé, l'entraînement se fait sans incident d'autant plus facilement que la vapeur est plus chaude.

Le phénylacétylène se sépare du distillat aqueux ; on le décante, le sèche sur quelques grains de sulfate de cuivre et le distille.

Le produit brut passe en majeure partie à  $139^\circ$ - $144^\circ$  et à la seconde rectification à  $141^\circ$ - $142^\circ$ . Rendement 480 g., c'est-à-dire 83 o/o du rendement théorique.

*Nonyne vrai.* — J'ai préparé le nonyne  $\beta$  qui m'a servi de matière première, en partie, comme je l'ai déjà dit, au moyen du p. toluène sulfonate de méthyle, et en partie au moyen du sulfate diméthylique, qui donne de bien meilleurs résultats.

40 g. de ce corps ont été isomérisés au moyen de l'amidure de sodium, suivant les indications de M. Bourguel [99]. Pour cela, on chauffe 2 heures au réfrigérant ascendant, à 160°, en présence d'un excès d'amidure [23 g.; théorie 13] en utilisant un litre de tétraline comme diluant.

Au bout de ce temps, une distillation, sous pression réduite, permet d'isoler le carbure substitué non transformé (8 g.); puis le résidu est détruit par l'eau glacée chlorhydrique, décanté et entraîné à la vapeur. La couche supérieure du distillat est décantée, séchée, et distillée dans l'air.

On recueille 27 g. de carbure vrai passant à 149°-151°.

$D_{20} = 0,765$ ;  $n_{20}^D = 1,426$ ; R. M. : théorie : 41,65; tr. : 41,4.

Le rendement est un peu inférieur à celui de M. Bourguel. Il atteint 61 0/0 par rapport au carbure mis en réaction et 80 0/0 par rapport au carbure utilisé.

#### PRÉPARATION DES CHLORURES DES ACIDES ARYLSULFONIQUES

Je me suis servi continuellement du chlorure de benzène et de p.toluène-sulfonyle, soit pour faire des acétyléniques chlorés, soit pour faire des éthers sulfoniques. Ces deux corps se trouvent dans le commerce, mais à des prix très élevés, surtout pour le premier.

D'autre part, les produits ne sont pas purs, contiennent de l'eau, et les produits de décomposition du chlorure d'acide : acide chlorhydrique et acide sulfonique.

La présence de ces impuretés est extrêmement gênante, d'abord parce qu'on ne peut faire réagir ces corps directement, ensuite parce qu'ils rendent la distillation du produit commercial impossible. Il faut d'abord lui faire subir une purification qui est longue.

C'est pourquoi, j'ai toujours préparé le chlorure de benzène-sulfonyle, que j'ai utilisé, réalisant ainsi une économie, et même un gain de temps : la préparation étant plus rapide

que la purification. Au contraire j'ai utilisé le dérivé toluénique commercial, qui est un sous-produit industriel, en lui faisant subir une purification.

#### CHLORURE DE BENZÈNE SULFONYLE

J'ai essayé deux procédés : action de  $\text{Cl}^5\text{P}$  sur le benzène-sulfonate de sodium (103) et action de la chlorhydrine sulfurique sur le benzène (104). C'est cette dernière méthode qui m'a donné les meilleurs résultats et que j'ai employée de préférence.

Un ballon muni d'un bouchon à trois trous est placé dans un endroit bien aéré ou sous une hotte tirant bien. L'un des trous porte un agitateur, l'autre une ampoule à robinet et le troisième un tube à dégagement. La température est maintenue vers  $15^{\circ}$  par un courant d'eau.

L'appareil étant bien sec, on y introduit 1 kg. de chlorhydrine sulfurique et on y laisse tomber goutte à goutte 300 g. de benzine.

La réaction se produit aussitôt avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

Quand l'addition de benzène est terminée, ce qui demande environ deux heures, on continue à agiter pendant encore autant de temps. Puis on verse le mélange avec précautions sur 3 à 4 kg. de glace en petits morceaux pour détruire la chlorhydrine qui n'a pas réagi.

Si l'on a utilisé une quantité de glace convenable, il se forme au début un mélange réfrigérant et la température ne dépasse jamais  $0^{\circ}$ . On trouve alors le sulfonyl-chlorure sous forme solide au fond du ballon, surmonté d'une couche aqueuse verte. On décante le mieux possible, on extrait une seule fois à l'éther la couche aqueuse verte (ce qui souvent provoque une modification dans la teinte qui devient alors presque noire) et à plusieurs reprises le précipité de sulfonyl-chlorure.

Les solutions étherées sont réunies, séchées sur chlorure de calcium, et distillées sous pression réduite après avoir chassé l'éther et une petite quantité de benzine. Le sulfonyl-chlorure passe à 124° sous 14 mm.

Rendement 300 à 320 g. par opération.

Au fond du ballon, il reste un précipité solide noir de diphenylsulfone (25 g.), que l'on peut faire cristalliser dans l'alcool.

Le sulfonylchlorure obtenu se solidifie même sans trace de germes vers 8° ou 9°. Il se conserve plusieurs mois sans décomposition dans des flacons bien bouchés. C'est un produit stable, ne se décomposant que lentement sous l'action de l'eau froide, et résistant même à l'action de l'eau bouillante. Après un entraînement à la vapeur, même ayant duré 1 heure, il est toujours facile de retrouver une partie du chlorure d'acide qui n'a pas été décomposé.

#### CHLORURE DE PARATOLUÈNE-SULFONYLE

Le chlorure de p. toluène-sulfonyle que l'on trouve dans le commerce est un résidu de la fabrication de la saccharine. Il contient toujours une quantité importante d'eau et d'acide sulfonique, qui rendent sa distillation impossible, sans purification.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour le purifier, en particulier par Slotta et Francke (97). Le principe en est extrêmement simple : il consiste à enlever les impuretés par lavage à l'eau, et à opérer à 70°-80°, c'est-à-dire au-dessus du point de fusion du sulfonyl-chlorure pour avoir une séparation par décantation. Le procédé donne de bons résultats, quoique la décantation à 70° ne soit pas des plus faciles. On obtient ainsi un sulfonylchlorure, privé des impuretés acides, mais contenant un peu d'eau, environ 1 o/o.

Cette impureté est très gênante dans le cas où l'on veut préparer des chlorures acétyléniques. Aussi je préfère utiliser la

méthode suivante, qui n'est pas plus longue et qui donne un produit plus pur.

Le sulfonylchlorure commercial est dissous dans un mélange à volume égaux de benzine et d'éther de pétrole léger (ébull. avant 60°). Il y a aussitôt formation de deux couches : la supérieure est une dissolution de chlorure d'acide dans les solvants organiques, et l'inférieure est une couche aqueuse acide. On décante, et on lave la solution benzénique à la soude, puis à l'eau ; on sèche sur le chlorure de calcium, et on a une solution qui peut servir directement dans de nombreux cas.

Si l'on veut un produit pur, il suffit de distiller sous pression réduite après avoir chassé les solvants. Le chlorure de p.toluène-sulfonyle passe bien à 143°-144° sous 15 mm. et se solidifie dans le ballon où l'on le recueille.

#### PRÉPARATION DES ÉTHERS SULFONIQUES

Alors que les éthers méthyliques et éthyliques sont connus depuis longtemps, les éthers correspondant à des alcools supérieurs sont beaucoup plus difficiles à obtenir. Depuis quelques années de nombreux travaux ont été faits sur la question, et on peut maintenant préparer ces éthers supérieurs avec une facilité relative.

Les principales méthodes employées sont au nombre de trois :

1° Action d'un alcool sur le sulfonyl-chlorure en présence d'une solution de soude (105). Ce procédé exige que les sulfonates ainsi préparés soient stables en milieu aqueux et alcalin. Seuls quelques sulfonates jouissent de cette propriété et seuls ils peuvent être obtenus ainsi [sulfonates de méthyle et d'allyle].

2° Ebullition du chlorure d'acide avec un excès d'alcool. Les sulfonates de chlorhydrine (106) et de phénols s'obtiennent facilement par cette technique. MM. Slotta et Francke (97)

ont obtenu par cette méthode les éthers éthyliques, propyliques et butyliques. D'après eux les raisons des insuccès rencontrés dans cette voie sont :

- 1° L'emploi d'un sulfonylchlorure impur ;
- 2° L'accumulation d'acide chlorhydrique dans la solution qui catalyse des réactions parasites.

Ils indiquent alors les précautions suivantes : purifier soigneusement le chlorure d'acide pour enlever toute trace d'acide ; opérer en présence d'un excès d'alcool, en faisant barboter un courant d'air dans le mélange en réaction pour entraîner l'acide chlorhydrique qui se forme.

Avec ces précautions on arrive à obtenir des éthers sulfoniques, mais je n'ai jamais pu dépasser un rendement de 35 o/o alors que les auteurs indiquent 60 et 70 o/o.

C'est pourquoi je préfère employer la méthode suivante qui m'a toujours donné satisfaction ;

3° En principe on opère en milieu anhydre et à froid (temp.  $< 0^{\circ}$ ) pour éviter la décomposition de l'éther qui se forme, et comme la réaction est très lente dans ces conditions on ajoute de la potasse finement pulvérisée pour favoriser l'éthérification (107).

Les rendements atteignent régulièrement 70 o/o avec l'alcool propylique, l'alcool butylique et l'alcool allylique.

On opère de la façon suivante :

Dans un ballon de 2 litres on met une demi-molécule de chlorure d'acide et une demi-molécule d'alcool en solution dans 1 litre de solvant bien anhydre qui peut être soit l'éther, soit le mélange de benzine et d'éther de pétrole léger qui a servi à purifier le sulfonyl-chlorure. Ce ballon est fermé par un bouchon qui laisse passer un agitateur mécanique à joint de mercure et qui porte une ouverture pour introduire la potasse pulvérisée.

On refroidit l'ensemble au moyen d'un mélange de glace et de sel et, quand la température est descendue vers  $-10^{\circ}$  on commence à ajouter la potasse, en ne versant, au début que

quelques grammes à la fois. Peu à peu la masse devient pâteuse (ce qui est un signe de bon rendement) et l'agitation devient difficile. On continue à ajouter de la potasse jusqu'à ce que l'odeur du sulfonyl-chlorure ait disparue, ce qui nécessite 1 fois et demie la quantité théorique. Pour achever la réaction on maintient encore l'agitation pendant deux heures environ, puis on jette dans l'eau glacée, et on lave rapidement à l'acide chlorhydrique et à l'eau.

On sèche sur un mélange de chlorure de calcium et de carbonate de potasse : le premier corps retient l'eau et l'alcool qui peut être en excès, et le second détruit le chlorure d'acide qui peut rester.

La solution ainsi obtenue peut servir dans la plupart des cas, la distillation n'a d'intérêt que pour fixer le rendement de l'opération.

De nombreuses expériences m'ont montré que ce rendement atteint 75 o/o avec l'alcool propylique et l'alcool allylique, 70 o/o avec l'alcool butylique et qu'il est beaucoup plus faible avec les alcools secondaires.

En tout cas une seule expérience suffit à déterminer le rendement, et ensuite on peut se servir de la solution étherée ou benzénique, sans avoir à distiller.

On réalise ainsi un gain de temps appréciable, car la distillation demande à être effectuée sous pression très réduite (moins de 5 mm.) les éthers sulfoniques se décomposant à une température peu supérieure à leur température d'ébullition. Souvent même il est utile de n'opérer que sur une petite quantité de matière pour éviter de chauffer trop longuement un corps instable : avec les éthers allyliques, il ne faut opérer que sur 15 à 20 gr. à la fois pour ne pas risquer des décompositions explosives.

La méthode est donc une excellente méthode de préparation des éthers sulfoniques, qui peuvent remplacer les iodures alcooliques dans la plupart de leurs applications. Ils ont sur ces derniers l'avantage d'avoir une activité chimique au

moins égale et de distiller à des températures beaucoup plus élevées, ce qui facilite la séparation des substances (carbures, éthers oxydes, sulfures) que l'on cherche à préparer.

BIBLIOGRAPHIE

1. NEF. — *Lieb. Ann.*, 1899, 308, 296.
2. MOURU et DELANGE. — *Bull.* (3), 1901, 25, 302.
3. GRIGNARD et PERRICHON. — *Ann. Ch.*, 1926 (10), 3.
4. WEDEKIND et SCHENCK. — *Ber.*, 1921, 54, 1603.
5. HEPWORTH et CLAPHAM. — *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 1193.
6. GRIGNARD. — *C. R.*, 1910, 150, 1177.
7. HEPWORTH. — *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 1196.
8. GILMANN et FOTHERGILL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 3501.
9. SCHLENK. — *Lieb. Ann.*, 1928, 463, 1 à 97.
10. LIEBERMANN et SACHSE. — *Ber.*, 1891, 24, 4115.
11. PERATONER. — *Zeits. für Chemie*, 1892, 11, 739.
12. NEF. — *Lieb. Ann.*, 1899, 308, 309.
13. SSABANEJEW et DWORKOWITSCH. — *Lieb. Ann.*, 1883, 216, 281.
14. LEMOULT. — *C. R.*, 1903, 136, 1333 et *Bull.*, 1905 (3), 33, 194.
15. LESPIEAU. — *Ann. Ph. Ch.* (7), 11, 269.
16. PICON. — *Thèses Paris*, 1919; voir aussi LEBEAU et PICON, *C. R.*, 1913, 156, 1077.
17. BOURGUEL. — *Thèses Paris*, 1925 et *Ann. Ch.*, 1925 (10), 3, 139.
18. LESPIEAU. — *Ann. Ph. Ch.*, 1912 (8), 27, 156.
19. LIEBERMANN. — *Lieb. Ann.*, 1865, 135, 270.
20. HOLLEMANN. — *Ber.*, 1887, 20, 3080.
21. KALININE. — *Chem. Abst.*, 1907 (1), 1272.
22. PERRICHON. — *Thèse Lyon*, 1926.
23. IOSITSCH. — *Bull.* (3), 34, 184.
24. MOUREU et DELANGE. — *C. R.*, 1906, 142, 211.
25. GRIGNARD, BELLET et COURTOT. — *Ann. Ch.*, 1915 (9), 4, 30.
26. STRAUSS, KOLLECK et HEYN. — *Ber.*, 1930, 63, 1869.
27. BOURGUEL et TRUCHET. — *C. R.*, 1930, 190, 753.
28. PILOTY. — *Ber.*, 1896, 29, 1533 en note.
29. GATTERMANN. — *Ber.*, 1899, 32, 1440.
30. BASLER CHEM. FAB. — *C. B.*, 1901, 11, 447 (Brevet allemand).

31. THOMAS. — *Chem. Soc.*, 1909, 95, 342.
32. GLASER. — *Lieb. Ann.*, 1870, 154, 157.
33. BOURGUEL. — *Ann. Ch.*, 1925 (10), 3, 326.
34. Définition du Parachor : SUGDEN — *Chem. Soc.*, 1925, 127, 1177.
35. MUMFORD et PHILLIPS. — *Chem. Soc.*, 1929, 2112.
36. SUGDEN. — *Chem. Soc.*, 1924, p. 32.
37. SUGDEN. — *Chem. Soc.*, 1924, p. 27.
38. STAUDINGER. — *Ber.*, 1911, 44, 533.
39. NEF. — *Lieb. Ann.*, 1899, 308, 317.
40. DENIGÈS. — *Bull.*, 1902 (3), 27, 3.
41. MOUREU. — *Bull.*, 1904 (3), 31, 503.
42. MOUREU et LAZENNEC. — *C. R.*, 1906, 142, 213.
43. FINKEISTEN. — *Ber.*, 1910, 43, 1528.
44. GRIGNARD et PERRICHON. — *Ann. Ch.*, 1926 (10), 5, 23 en note.
45. KIRRMANN. — *C. R.*, 1925, 181, 671.
46. POGORZELSKI. — *C. B.*, 1899 (1), 773.
47. KIRRMANN. — *Thèse Paris*, 1928 ; *Ann. Ch.*, 1929 (10), 11, 240.
48. PAULY et OTTO. — *Ber.*, 1876, 9, 1640.
49. ODDO. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1905, 35, 11, 136.
50. BLAISE. — *Bull.*, 1911 (4), 9, p. 24.
51. KRAFT et VORSTER. — *Ber.*, 1893, 26, 2815 ; SENTHOUSE. — *Lieb. Ann.*, 1869, 149, 249.
52. WUYTS. — *Bull.*, 1903 (3), 29, 689.
53. HEPWORTH. — *Chem. Soc.*, 1921, 119, 1197.
54. GRIGNARD et ZORN. — *C. R.*, 1910, 150, 1177. Voir aussi HEPWORTH. — *Chem. Soc.*, 1921, 119, 1196.
55. OTTO. — *Ber.*, 1884, 18, 161.
56. GILMANN, BEABER et MYERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 839 et 1925, 47, 2047.
57. OTTO et von GRÜBER. — *Lieb. Ann.*, 1867, 142, 98.
58. BOURGEOIS. — *R. T. Ch. Pays-Bas*, 1899, 18, 437 ; WITHMORE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 2069.
59. OTTO-TRÖGER. — *Ber.*, 1891, 24, 479. Voir Withmore (58°).
60. DURAND et NAVES. — *Bull.*, 1925 (4), 37, 717.
61. ZUSKINE. — *Bull.*, 1925 (4), 37, 187.
62. MOUREU et DELANGE. — *Bull.*, 1901 (3), 25, 304 et 306.
63. ANDRÉ. — *Ann. Ch.*, 1913 (8), 29, 562.
64. BRÜRL. — *Ber.*, 1902, 35, 4113.
65. MEYER et FINDEISEN. — *J. pr. Chem.*, 1902 (2), 65, 530.
66. KÆLHER et MAC DONALD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, 22, 230 et 234.

67. KALLE. — *Lieb. Ann.*, 1861, 119, 155.
68. WITHMORE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 2070.
69. BLOMSTRAND. — *Ber.*, 1870, 3, 962.
70. SCHILLER et OTTO. — *Ber.*, 1876, 9, 1636.
71. OTTO. — *Ber.*, 1891, 24, 714.
72. PAULY et OTTO. — *Ber.*, 1877, 10, 2184.
73. TRÆGER et MEINE. — *Ber.*, 1902, 35, 2167.
74. GIBSON, MILLER et SMILES. — *Chem. Soc.* 1924, 125, 176.
75. LECHER. — *Ber.*, 1925, 58, 410.
76. OTTO et OSTROP. — *Lieb. Ann.*, 1867, 141, 372.
77. LOSSEN. — *C. B.*, 1903, 11, 1224.
78. SCHLESBUCH. — *Lieb. Ann.*, 1867, 141, 243.
79. CHATTAWAY. — *Chem. Soc.*, 1899, 75, 1047.
80. SLOSSEN. — *Ber.*, 1895, 28, 3268.
81. CHATTAWAY et ORTON. *Chem. Soc.*, 1900, 77, 790 et *Ber.*, 1899, 32, 3577.
82. KASTLE. — *J. am. Chem. Soc.*, 1895, 17, 707; HOOGEVERF et van DOORP, *R. T. Ch. Pays-Bas*, 1887, 6, 380; CHATTAWAY, *Chem. Soc.*, 1905, 87, 168.
83. COURTOT. — *Le magnésium en chimie organique*, p. 218.
84. CALMELS. — *Bull.*, 1885 (2), 43, 82.
85. GRIGNARD. — *C. R.*, 1911, 152, 388; GRIGNARD et COURTOT, *C. R.*, 1912, 154, p. 361.
86. VON BRAUN. — *Ber.*, 1904, 37, 187.
87. GRIGNARD et SAYARD. — *C. R.*, 1931, 192, 593.
88. DUPONT. — *Bull.*, 1931 (4), 39, 455.
89. FAWORSKY. — *J. p. Ch.*, 1888 (2), 37, 388.
90. BOURGUEL. — *Ann. Ch.*, 1925 (10), 3, 349.
91. LESPIEAU. — *Bull.*, 1931 (4), 45, 634; MORGAN, *Chem. Soc.*, 1876, 29, 162.
92. DUPONT. — *Ann. Ch.*, 1913 (8), 30, 514.
93. GRIGNARD et LAPAYRE. — *C. R.*, 1931, 192, 250.
94. LAPAYRE. — *Thèse Lyon*, 1930.
95. RODIOUNOV. — *Bull.*, 1926 (4), 39, 305.
96. GILMANN et BEABER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 1449.
97. SLOTTA et FRANCKE. — *Ber.*, 1930, 56, 676.
98. GILMANN et BEABER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 518 et 1923, 45, 839.
99. BOURGUEL. — *Ann. Ch.*, 1925 (10), 3, 358.
100. BOURGUEL. — *C. R.*, 1928, 186, 1211.
101. LEYRAUX. — *Bull.*, 1906 (3), 35, 224.
102. MOUREU. — *Ann. Ch.*, 1906, (8), 7, 542.

103. BOURGEOIS. — *R. T. Ch. Pays-Bas*, 1899, 18, 432.  
104. KNAPP. — *Zeit. für Chem.*, 1869, 41.  
105. FÆLDI. — *Ber*, 1920, 53, 1836.  
106. CLEMÖ et PERKINS. — *Chem. Soc.*, 1922, 121, 642.  
107. HAHN et WALTER. — *Ber.*, 1921, 54, 1531.
-

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**L'Effet Raman :**  
**Ses Applications à la Chimie**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 31 Juillet 1934.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
**CH. MAURAIN.**

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Pour le Recteur de l'Académie de Paris,*  
**S. CHARLÉTY.**





